

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-225004

(P2004-225004A)

(43) 公開日 平成16年8月12日 (2004. 8. 12)

(51) Int. Cl. 7	F I	テーマコード (参考)
C 0 9 D 11/00	C 0 9 D 11/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01	B 4 1 M 5/00	E 2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00	B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y 4 J 0 3 9
// C 0 9 B 29/48	C 0 9 B 29/48	
C 0 9 B 31/153	C 0 9 B 31/153	
審査請求 未請求 請求項の数 8	O L	(全 8 0 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-17621 (P2003-17621)
 (22) 出願日 平成15年1月27日 (2003. 1. 27)

(特許庁注: 以下のものは登録商標)
 バブルジェット

(71) 出願人 000005201
 富士写真フイルム株式会社
 神奈川県南足柄市中沼210番地

(74) 代理人 100105647
 弁理士 小栗 昌平

(74) 代理人 100105474
 弁理士 本多 弘徳

(74) 代理人 100108589
 弁理士 市川 利光

(74) 代理人 100115107
 弁理士 高松 猛

(74) 代理人 100090343
 弁理士 濱田 百合子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット用インク

(57) 【要約】

【課題】 経時してもカラーバランスのくずれなど画像品質の劣化が少ない画像の耐久性に優れたインクジェット用イブラックインクを提供すること。

【解決手段】 分光吸収の最大分光波長が500nmから700nmの範囲にあってかつ最大波長 λ_{max} に対する半値幅がそれぞれ100nm以上と100nm以下との少なくとも2種の染料を水性媒体中に溶解または分散してなるインクであって、かつオゾン褪色速度定数 (k_{vis}) が 5.0×10^{-2} [hour⁻¹] 以下であることあることを特徴とするインクジェット用ブラックインク。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

染料を少なくとも2種以上、水性媒体中に溶解または分散してなるインクジェット用ブラックインクであって、該ブラックインクを用いてJISコード2223の黒四角記号を48ポイントで印字し、印字部の視覚反射濃度 (D_{vis}) を初期濃度として規定して、この印画物を、5ppmのオゾン発生可能なオゾン褪色試験機を用いて強制的に褪色させ、その視覚反射濃度 (D_{vis}) が初期濃度値の80%となるまでの時間から強制褪色速度定数 (k_{vis}) を定めたときに、該速度定数 (k_{vis}) が 5.0×10^{-2} [hour⁻¹] 以下であり、かつ該ブラックインクが含有する少なくとも1つの染料の λ_{max} が500nmから700nmにあつて吸光度1.0に規格化した希薄溶液の吸収スペクトルにおける半値幅が100nm以上であり、さらに少なくとも1つの染料の λ_{max} が500nmから700nmにあつて吸光度1.0に規格化した希薄溶液の吸収スペクトルにおける半値幅が100nm以下であることを特徴とするインクジェット用ブラックインク。

10

【請求項2】

染料の λ_{max} が350nmから500nmにある染料をさらに少なくとも1種、溶解または分散して含有することを特徴とする請求項1に記載のインクジェット用ブラックインク。

【請求項3】

JISコード2223の黒四角記号を48ポイントで印字した印字部をステータスAフィルターにより測定したC, M, Y3色の反射濃度 (D_R , D_G , D_B) を初期濃度として規定して、この印画物を、5ppmのオゾン発生可能なオゾン褪色試験機を用いて強制的に褪色させ、それぞれの反射濃度 (D_R , D_G , D_B) が初期濃度値の80%となるまでの時間から強制褪色速度定数 (k_R , k_G , k_B) を定めたときに、該3つの速度定数のうちの最大値と最小値の比 (R) を求めた場合、該比 (R) が1.2以下であることを特徴とする請求項1または2に記載のインクジェット用ブラックインク。

20

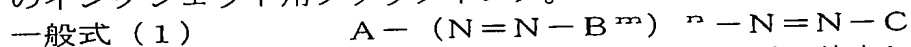
【請求項4】

ブラックインクに含まれる請求項1及び2に規定したいずれの染料の酸化電位も、1.0V (vs SCE) よりも貴であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のインクジェット用ブラックインク。

30

【請求項5】

請求項1に記載の λ_{max} が500nmから700nmにあり、吸光度1.0に規格化した希薄溶液の吸収スペクトルにおける半値幅が100nm以上である染料として、下記一般式(1)で表される化合物を使用することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のインクジェット用ブラックインク。



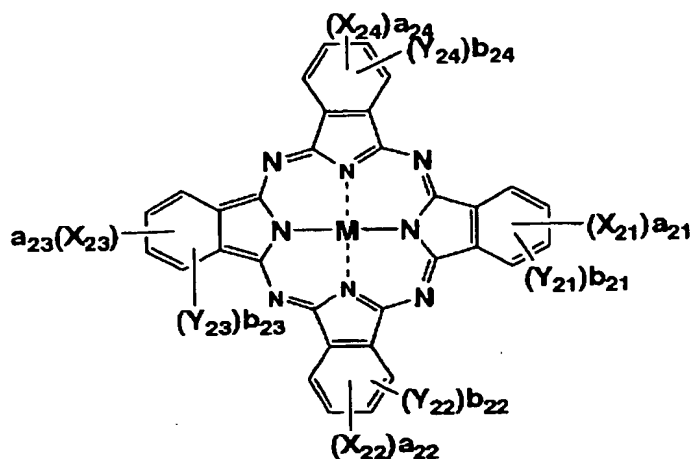
(一般式(1)において、A, BおよびCはそれぞれ独立して、置換されていてもよい芳香族基、または複素環基を表す。m, nは0以上の整数である。)

【請求項6】

請求項1に記載の λ_{max} が500nmから700nmにあり、吸光度1.0に規格化した希薄溶液の吸収スペクトルにおける半値幅が100nm以下である染料として、下記一般式(2)で表される化合物を使用することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のインクジェット用ブラックインク。

40

【化1】一般式(2)



10

(一般式(2)において、 X_{21} 、 X_{22} 、 X_{23} および X_{24} はそれぞれ独立に $-SO$ 、 $-Z$ 、 $-SO_2-Z$ 、 $-SO_2NR_{21}R_{22}$ 、スルホ基、 $-CONR_{21}R_{22}$ 、または $-COOR_{21}$ を表す。

Z はそれぞれ独立に置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基を表す。 R_{21} 、 R_{22} はそれぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基を表す。 Y_{21} 、 Y_{22} 、 Y_{23} および Y_{24} はそれぞれ独立に、一価の置換基を表す。

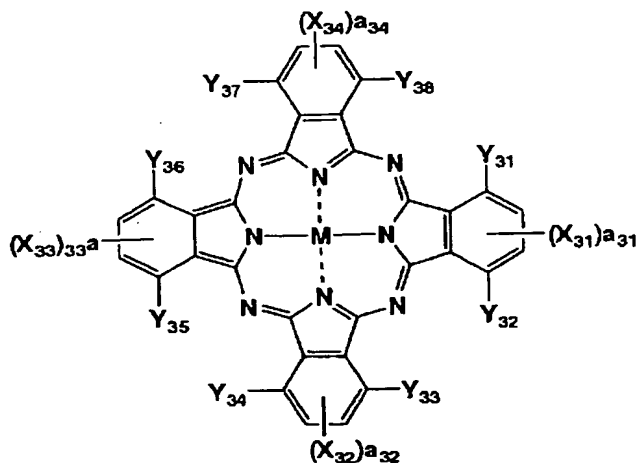
$a_{21} \sim a_{24}$ 、 $b_{21} \sim b_{24}$ は、それぞれ $X_{21} \sim X_{24}$ および $Y_{21} \sim Y_{24}$ の置換基数を表す。

$a_{21} \sim a_{24}$ はそれぞれ独立に0～4の数を表すが、全てが同時に0になることはない。 $b_{21} \sim b_{24}$ はそれぞれ独立に0～4の数を表す。なお、 $a_{21} \sim a_{24}$ および $b_{21} \sim b_{24}$ が2以上の数を表す時、複数の $X_{21} \sim X_{24}$ 、および $Y_{21} \sim Y_{24}$ はそれぞれそれぞれ同一でも異なってもよい。 M は水素原子、金属原子またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物である。)

【請求項7】

一般式(2)で表される染料が特に下記一般式(3)で表されるものであることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のインクジェット用カラーインク。

【化2】



40

50

一般式 (3)

(一般式 (3) において、 $X_{31} \sim X_{34}$ および $Y_{31} \sim Y_{34}$ 、 M は一般式 (2) の中の $X_{21} \sim X_{24}$ および $Y_{21} \sim Y_{24}$ 、 M とそれぞれ同義である。 $a_{31} \sim a_{34}$ はそれぞれ独立に 1 または 2 の整数を表す。)

【請求項 8】

λ_{max} が 350 nm から 500 nm にある染料として、上記一般式 (1) で表される化合物を使用することを特徴とする、請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のインクジェット用ブラックインク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、画像の耐久性に優れたインクジェット用ブラックインクに関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、コンピュータの普及に伴い、インクジェットプリンターがオフィスだけでなく家庭で紙、フィルム、布等に印字するために広く利用されている。

インクジェット記録方法には、 piezo 素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。これらのインクジェット記録用インク組成物としては、水性インク、油性インク、あるいは固体（熔融型）インクが用いられる。これらのインクのうち、製造、取り扱い性・臭気・安全性等の点から水性インクが主流となっている。

【0003】

これらのインクジェット記録用インクに用いられる着色剤に対しては、溶剤に対する溶解性が高いこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、空気、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、さらには、安価に入手できることが要求されている。しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たす着色剤を捜し求めることは、極めて難しい。既にインクジェット用として様々な染料や顔料が提案され、実際に使用されているが、未だに全ての要求を満足する着色剤は、発見されていないのが現状である。カラーインデックス (C. I.) 番号が付与されているような、従来からよく知られている染料や顔料では、インクジェット記録用インクに要求される色相や堅牢性とを両立させることは難しい。

【0004】

インクジェット用のブラック染料としては、これまでフードブラック系染料、ナフトール系の直接アゾ染料、酸性アゾ染料などが広く公知である。

フードブラック系染料としては、C. I. Food Black 1、C. I. Food Black 2 が代表的であり、これらをインクジェット用ブラックインクに使用する技術については、[特許文献 1] ～ [特許文献 3] に記載がある。

また、酸性アゾ染料としては、C. I. Acid Black 2、同 31、同 52、同 140、同 187 等をインクジェット用ブラックインクに使用する技術について、[特許文献 4] ～ [特許文献 6] に記載がある。また直接アゾ染料としては、C. I. Direct Black 9、同 17、同 38、同 51、同 60、同 102、同 107、同 122、同 142、同 154、同 168 等をインクジェット用ブラックインクに使用する技術について、[特許文献 7] ～ [特許文献 9] に記載がある。

通常、ブラックの色相を単独でカバーすることは難しく、短波の染料を併用することが好ましく行われている。

この短波染料としては、直接アゾ染料、酸性アゾ染料などが同様に広く公知であり、C. I. Acid Yellow 17、同 23、同 49、同 194 等、あるいは C. I. Direct Yellow 86、同 120、同 132、同 144 等をインクジェット用ブ

10

20

30

40

50

ラックインクに使用する技術について、[特許文献10]～[特許文献13]に記載がある。これらの先行技術については、前記したインクジェット用インクの具備すべき要件について、なお十分でなく更なる向上が望まれている。とくに、水性のブラックインクについては、色相つまり黒のしまりと堅牢性とを向上させることが望まれている。

【0005】

発明者らは、染料を用いるインクジェット用インクについて検討を進めてきた。しかしながら、水性のブラックインクは画像耐久性が低いという問題があることがわかった。また、カーボンブラックなどとは異なり、単独で文字などの印字品質の高い黒画像を得ることができるような黒染料はほとんどなく、上記したように複数の異なった吸収スペクトルを有する染料を混合して使用することが必要であることがわかったが、吸収スペクトルの異なる複数の染料を用いる場合、混合する染料によって褪色速度が異なったり、ブロードな吸収特性を有する染料において褪色により吸収波形が変化したりすると、黒が含まれる画像の品質が著しく損なわれることがわかった。

10

また、ブラックの広範な領域をカバーして良好な黒インクを得るためには、各種染料によってスペクトルの補完が必要であるが、すべての染料の耐候性が堅牢でない限り、経時で黒のバランスが崩れてしまうという問題があることもわかった。

インクジェット記録画像が堅牢で、画像の長期保存中にも画質が維持されることは、インクジェット記録方式の利用価値を高めるので、上記問題の解決が強く望まれている。

【0006】

20

【特許文献1】

特開平2-36276号公報

【特許文献2】

特開平2-233782号公報

【特許文献3】

例えば特開平2-233783号公報

【特許文献4】

特開昭60-108481号公報

【特許文献5】

特開平2-36277号公報

【特許文献6】

30

例えば特開平2-36278号公報

【特許文献7】

特開昭56-139568号公報

【特許文献8】

特開昭同61-285275号公報

【特許文献9】

例えば特開平3-106974号公報

【特許文献10】

特開平7-97541号公報

【特許文献11】

40

WO97/16496号公報

【特許文献12】

特開平10-158560号公報

【特許文献13】

例えば特開平11-12514号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、長期間保存しても画像品質が十分に維持される優れた画像耐久性を有するインクジェット用ブラックインクを提供することである。

50

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明の課題は、下記 1～8 項記載のインクジェット用ブラックインクによって達成された。

1. 染料を少なくとも 2 種以上、水性媒体中に溶解または分散してなるインクジェット用ブラックインクであって、該ブラックインクを用いて J I S コード 2 2 2 3 の黒四角記号を 4 8 ポイントで印字し、印字部の視覚反射濃度 (D_{vis}) を初期濃度として規定して、この印画物を、5 ppm のオゾン発生可能なオゾン褪色試験機を用いて強制的に褪色させ、その視覚反射濃度 (D_{vis}) が初期濃度値の 80 % となるまでの時間から強制褪色速度定数 (k_{vis}) を定めたときに、該速度定数 (k_{vis}) が 5.0×10^{-2} [hour⁻¹] 以下であり、かつ該ブラックインクが含有する少なくとも 1 つの染料の λ_{max} が 500 nm から 700 nm にあつて吸光度 1.0 に規格化した希薄溶液の吸収スペクトルにおける半値幅が 100 nm 以上であり、さらに少なくとも 1 つの染料の λ_{max} が 500 nm から 700 nm にあつて吸光度 1.0 に規格化した希薄溶液の吸収スペクトルにおける半値幅が 100 nm 以下であることを特徴とするインクジェット用ブラックインク。

【0009】

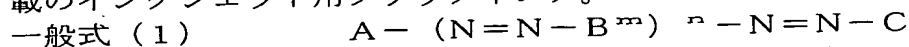
2. 染料の λ_{max} が 350 nm から 500 nm にある染料をさらに少なくとも 1 種、溶解または分散して含有することを特徴とする上記 1 に記載のインクジェット用ブラックインク。

3. J I S コード 2 2 2 3 の黒四角記号を 4 8 ポイントで印字した印字部をステータス A フィルターにより測定した C, M, Y 3 色の反射濃度 (D_R , D_G , D_B) を初期濃度として規定して、この印画物を、5 ppm のオゾン発生可能なオゾン褪色試験機を用いて強制的に褪色させ、それぞれの反射濃度 (D_R , D_G , D_B) が初期濃度値の 80 % となるまでの時間から強制褪色速度定数 (k_R , k_G , k_B) を定めたときに、該 3 つの速度定数のうちの最大値と最小値の比 (R) を求めた場合、該比 (R) が 1.2 以下であることを特徴とする上記 1 又は 2 に記載のインクジェット用ブラックインク。

【0010】

4. ブラックインクに含まれる請求項 1 及び 2 に規定したいずれの染料の酸化電位も、1.0 V (vs SCE) よりも貴であることを特徴とする上記 1～3 のいずれかに記載のインクジェット用ブラックインク。

5. 上記 1 に記載の λ_{max} が 500 nm から 700 nm にあり、吸光度 1.0 に規格化した希薄溶液の吸収スペクトルにおける半値幅が 100 nm 以上である染料として、下記一般式 (1) で表される化合物を使用することを特徴とする、上記 1～4 のいずれかに記載のインクジェット用ブラックインク。

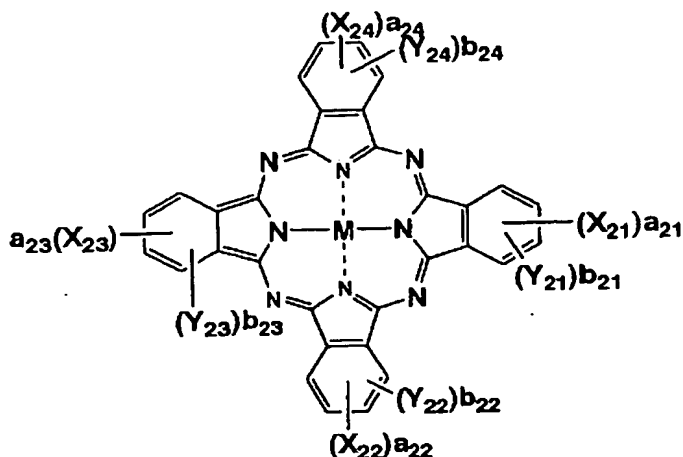


一般式 (1) において、A, B および C はそれぞれ独立して、置換されていてもよい芳香族基、または複素環基を表す。m, n は 0 以上の整数である。

6. 上記 1 に記載の λ_{max} が 500 nm から 700 nm にあり、吸光度 1.0 に規格化した希薄溶液の吸収スペクトルにおける半値幅が 100 nm 以下である染料として、下記一般式 (2) で表される化合物を使用することを特徴とする上記 1～5 のいずれかに記載のインクジェット用ブラックインク。

【0011】

【化 3】



10

【0012】

一般式(2)において X_{21} , X_{22} , X_{23} および X_{24} はそれぞれ独立に $-SO-Z$ 、 $-SO_2-Z$ 、 $-SO_2NR_{21}R_{22}$ 、スルホ基、 $-CONR_{21}R_{22}$ 、または $-COOR_{21}$ を表す。

Z はそれぞれ独立に置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基を表す。 R_{21} , R_{22} はそれぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基を表す。 Y_{21} , Y_{22} , Y_{23} および Y_{24} はそれぞれ独立に、一価の置換基を表す。

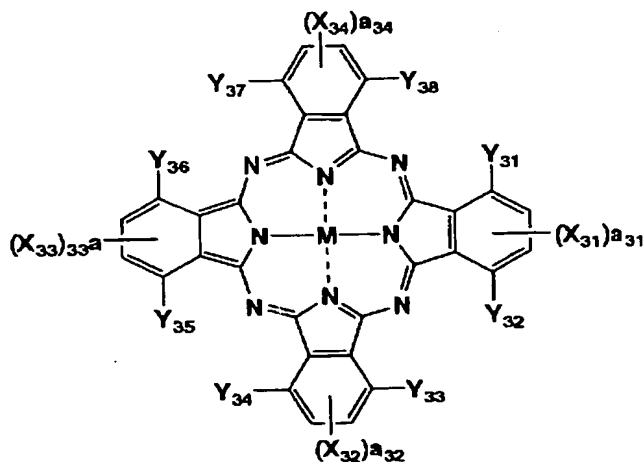
$a_{21} \sim a_{24}$, $b_{21} \sim b_{24}$ は、それぞれ $X_{21} \sim X_{24}$ および $Y_{21} \sim Y_{24}$ の置換基数を表す。 $a_{21} \sim a_{24}$ はそれぞれ独立に0~4の数を表すが、全てが同時に0になることはない。 $b_{21} \sim b_{24}$ はそれぞれ独立に0~4の数を表す。なお、 $a_{21} \sim a_{24}$ および $b_{21} \sim b_{24}$ が2以上の数を表す時、複数の $X_{21} \sim X_{24}$ 、および $Y_{21} \sim Y_{24}$ はそれぞれそれぞれ同一でも異なってもよい。 M は水素原子、金属原子またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物である。

【0013】

7. 一般式(2)で表される染料が特に下記一般式(3)で表されるものであることを特徴とする上記1~6のいずれかに記載のインクジェット用カラーインク。

【0014】

【化4】



40

50

一般式 (3)

【0015】

一般式 (3) において、 $X_{31} \sim X_{34}$ および $Y_{31} \sim Y_{34}$ 、 M は一般式 (2) の中の $X_{21} \sim X_{24}$ および $Y_{21} \sim Y_{24}$ 、 M とそれぞれ同義である。 $a_{31} \sim a_{34}$ はそれぞれ独立に 1 または 2 の整数を表す。

8. λ_{max} が 350 nm から 500 nm にある染料として、上記一般式 (1) で表される化合物を使用することを特徴とする上記 1～7 のいずれかに記載のインクジェット用ブラックインク。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のインクジェット用ブラックインクには、まず λ_{max} が 500 nm から 700 nm にあり、吸光度 1.0 に規格化した希薄溶液の吸収スペクトルにおける半値幅が 100 nm 以上 (好ましくは 120 nm 以上 500 nm 以下、さらに好ましくは 120 nm 以上 350 nm 以下) である染料 (L) を使用する。

【0017】

この染料 (L) 単独で、画像品質の高いしまりのよい黒 (すなわち観察光源によらず、かつ B, G, R のいずれかの色調が強調されにくい黒) を実現できる場合は、この染料を単独でブラックインク用染料として使用することも可能であるが、通常はこの染料の吸収が低い領域をカバーする染料と併用するのが一般的である。通常は青光領域に主吸収を有する染料 (S) (呈色は黄色) と併用するのが好ましい。また、さらに他の染料と併用してブラックインクを作製することも可能である。

【0018】

本発明においては、該染料を単独もしくは混合して水性媒体中に溶解または分散することによりブラックインクを作製するが、インクジェット用ブラックインクとして好ましい性能、すなわち、1) 耐候性に優れること、および/または、2) 褪色後も黒のバランスが崩れないことを満足するために、下記の条件を満たすようなインクを作製する。

【0019】

まず、該ブラックインクを用いて JIS コード 2223 の黒四角記号を 48 ポイントで印字し、これを視覚反射濃度 (D_{vis}) を初期濃度として規定する。視覚濃度測定が可能な視覚分光分布変調フィルターを搭載した反射濃度測定機としては、たとえば X-Rite 濃度測定機などを挙げることができる。ここで「黒」を濃度測定する場合、標準的な観察反射濃度として視覚反射濃度 (D_{vis}) による測定値を使用する。この印画物を、5 ppm のオゾンを経常発生可能なオゾン褪色試験機を用いて強制的に褪色させ、その視覚反射濃度 (D_{vis}) が初期視覚反射濃度値の 80% となるまでの時間 (t) から強制褪色速度定数 (k_{vis}) を「 $0.8 = \exp(-k_{vis} \cdot t)$ 」なる関係式から求める。本発明では該速度定数 (k_{vis}) が $5.0 \times 10^{-2} [\text{hour}^{-1}]$ 以下、好ましくは $3.0 \times 10^{-2} [\text{hour}^{-1}]$ 以下、さらに好ましくは $1.0 \times 10^{-2} [\text{hour}^{-1}]$ 以下となるようなインクを作製する。(条件 1)

【0020】

また、該ブラックインクを用いて JIS コード 2223 の黒四角記号を 48 ポイントで印字し、印字部をステータス A フィルターにより測定した濃度測定値で、 D_{vis} ではない C, M, Y 3 色の反射濃度 (D_R, D_G, D_B) も初期濃度として規定する。この印画物を上記の方法に従って 5 ppm のオゾンを経常発生可能なオゾン褪色試験機を用いて強制的に褪色させ、それぞれの反射濃度 (D_R, D_G, D_B) が初期濃度値の 80% となるまでの時間からも同様に強制褪色速度定数 (k_R, k_G, k_B) を定める。該 3 つの速度定数を求めて、その最大値と最小値の比 (R) を求めた場合 (たとえば k_R が最大値で k_G が最小値の場合、 $R = k_R / k_G$ である)、該比 (R) が 1.2 以下、好ましくは 1.1 以下、さらに好ましくは 1.05 以下となるようなインクを作製する。(条件 2)

【0021】

なお、上記で使用した「JISコード2223の黒四角記号を48ポイントで印字した印字物」は、濃度測定に十分な大きさを与えるため、測定機のアパーチャーを十分にカバーする大きさに画像を印字したものである。

【0022】

また、ブラックインクに使用する少なくとも1つの染料の酸化電位が1.00V (vs SCE) よりも貴、好ましくは1.10V (vs SCE) よりも貴、さらに好ましくは1.20V (vs SCE) よりも貴、最も好ましくは1.25V (vs SCE) よりも貴であり、その染料の少なくとも1つは λ_{\max} が500nm以上であることが好ましい。(条件3)

ここでいう酸化電位の測定法としては、染料を溶解した水溶液もしくは水混合溶媒系における滴水銀電極法(ポーラログラフィー)、サイクリックボルタンメトリー法(CV)、回転リングディスク電極法、楕形電極法等、種々の測定法が利用可能である。酸化電位の測定について具体的に説明する。酸化電位は、過塩素酸ナトリウムや過塩素酸テトラプロピルアンモニウムといった支持電解質を含むジメチルホルムアミドやアセトニトリルのような溶媒中に、被験試料を $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 溶解し、上記測定法を用いてSCE(飽和カロメル電極)に対する値として測定する。また用いる支持電解質や溶媒は、被験試料の酸化電位や溶解性により適当なものを選ぶことができる。用いることができる支持電解質や溶媒については藤嶋昭他著“電気化学測定法”(1984年 技報堂出版社刊)101~118ページに記載がある。

【0023】

酸化電位の値は、液間電位差や試料溶液の液抵抗などの影響で、数10ミルボルト程度偏位することがあるが、標準試料(例えばハイドロキノン)を用いて校正することにより、測定された電位の値の再現性を保証することができ、かつ上記いずれの電位測定手段でも同じ測定値を得ることができる。

【0024】

本発明における酸化電位は、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の過塩素酸テトラプロピルアンモニウムを支持電解質として含むN,N-ジメチルホルムアミド中(化合物の濃度は $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)で、参照電極としてSCE(飽和カロメル電極)、作用極としてグラファイト電極、対極として白金電極を使用し、直流ポーラログラフィーにより測定した値を使用する。水溶性染料の場合では直接N,N-ジメチルホルムアミドに溶解し辛いた場合があるが、その場合には出来る限り少量の水を用いて染料を溶解した後、含水量が2%以下となるようにN,N-ジメチルホルムアミドで希釈して測定する。

【0025】

さらに、本発明のブラックインクとしては、前記一般式(1)に記載のアゾ染料を使用し、作製したものを挙げるができる。一般式(1)に記載のアゾ染料としては、まず λ_{\max} が500nmから700nmにあり、吸光度1.0に規格化した希薄溶液の吸収スペクトルにおける半値幅が100nm以上である染料(L)に該当するものを挙げるができる。これの他に、 λ_{\max} が350nmから500nmにある染料(S)も同様に一般式(1)の染料に該当するものとして挙げることができる。好ましくは染料(L)の少なくとも1つが一般式(1)の染料であるが、特に好ましくは染料(L)、(S)のいずれにおいても少なくとも1つが一般式(1)の染料であり、中でもインク中全染料の90質量%が一般式(1)の染料であることが好ましい。(条件4)

【0026】

本発明で使用するブラックインクは、上記条件1~4のうち、少なくとも条件1を満たすブラックインクであり、好ましくはさらに条件2~4の少なくとも一つを満たすインクであり、4条件中充足する条件数が多いインクほど好ましい。

【0027】

次に、一般式(1)で表される染料のうち、特に染料(L)に該当するものについて詳細に述べる。

【0028】

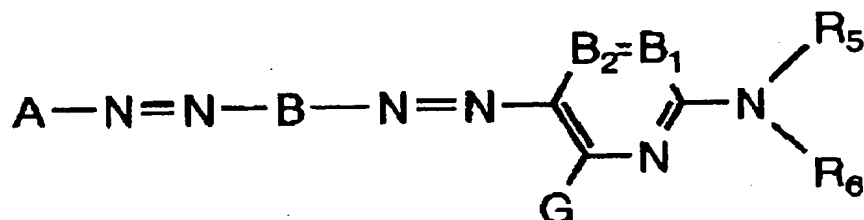
一般式(1)中、A、BおよびCは、それぞれ独立に、置換されていてもよい芳香族基または置換されていてもよい複素環基を表す(AおよびCは一価の基であり、Bは二価の基である)。m、nは0以上の整数である。

中でもm、nがそれぞれ1または2である化合物が好ましく、そのとき、A、BおよびCのうち少なくとも2つ以上は置換されていてもよい不飽和複素環基であることが好ましい。その中でも特に好ましいのはm、n=1であり、少なくともB、Cが不飽和複素環基の場合である。

一般式(1)で表されるアゾ染料は、特に下記一般式(4)で表される染料であることが好ましい。

【0029】

【化5】



一般式(4)

【0030】

一般式(4)において、B₁およびB₂は、各々=CR₁-および-CR₂=を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が=CR₁-または-CR₂=を表す。

G、R₁およびR₂は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基(アニリノ基、複素環アミノ基を含む)、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキル及びアリールチオ基、複素環チオ基、アルキル及びアリールスルホニル基、複素環スルホニル基、アルキル及びアリールスルフィニル基、複素環スルフィニル基、スルファモイル基、またはスルホ基を表し、各基は更に置換されていても良い。

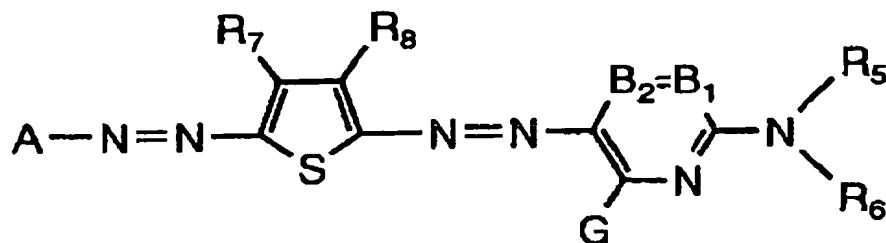
R₅、R₆は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルまたはアリールスルホニル基、スルファモイル基を表し、各基は更に置換基を有していても良い。但し、R₅、R₆が同時に水素原子であることはない。

また、R₁とR₅、あるいはR₂とR₆が結合して5乃至6員環を形成しても良い。

一般式(4)で表されるアゾ染料は、さらに下記一般式(5)で表される染料であることが好ましい。

【0031】

【化6】



10

一般式 (5)

【0032】

上記一般式 (5) 中 R_7 および R_8 は、一般式 (4) の R_1 と同義である。一般式 (4) 及び一般式 (5) の G , R_1 , R_2 , R_7 , R_8 について更に説明すると、これらの基が表すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。脂肪族基は、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基および置換アラルキル基を意味する。脂肪族基は分岐を有していてもよく、また環を形成していてもよい。脂肪族基の炭素原子数は1～20であることが好ましく、1～16であることがさらに好ましい。アラルキル基および置換アラルキル基のアリール部分はフェニルまたはナフチルであることが好ましく、フェニルが特に好ましい。脂肪族基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、 t -ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピル、4-スルホブチル、シクロヘキシル基、ベンジル基、2-フェネチル基、ビニル基、およびアリル基を挙げることができる。

20

【0033】

1価の芳香族基はアリール基および置換アリール基を意味する。アリール基は、フェニルまたはナフチルであることが好ましく、フェニルが特に好ましい。1価の芳香族基の炭素原子数は6～20であることが好ましく、6から16がさらに好ましい。1価の芳香族基の例には、フェニル、 p -トリル、 p -メトキシフェニル、 o -クロロフェニルおよび m - (3-スルホプロピルアミノ) フェニルが含まれる。2価の芳香族基は、これらの1価の芳香族基を2価にしたものであり、その例にはとしてフェニレン、 p -トリレン、 p -メトキシフェニレン、 o -クロロフェニレンおよび m - (3-スルホプロピルアミノ) フェニレン、ナフチレンなどが含まれる。

30

【0034】

複素環基には、置換基を有する複素環基および無置換の複素環基が含まれる。複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。複素環基としては、5員または6員環の複素環基が好ましく、複素環のヘテロ原子としてはN、O、およびSをあげることができる。上記置換基の例には、脂肪族基、ハロゲン原子、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、イオン性親水性基などが含まれる。複素環基の例には、2-ピリジル基、2-チエニル基、2-チアゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基、2-ベンゾオキサゾリル基および2-フリル基が含まれる。

40

【0035】

カルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基および無置換のカルバモイル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基およびジメチルカルバモイル基が含まれる。

【0036】

アルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニル基および無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が2～20のアルコキシカルボニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれ

50

る。前記アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニル基およびエトキシカルボニル基が含まれる。

【0037】

アリールオキシカルボニル基には、置換基を有するアリールオキシカルボニル基および無置換のアリールオキシカルボニル基が含まれる。アリールオキシカルボニル基としては、炭素原子数が7～20のアリールオキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシカルボニル基の例には、フェノキシカルボニル基が含まれる。

【0038】

複素環オキシカルボニル基には、置換基を有する複素環オキシカルボニル基および無置換の複素環オキシカルボニル基が含まれる。複素環オキシカルボニル基としては、炭素原子数が2～20の複素環オキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記複素環オキシカルボニル基の例には、2-ピリジルオキシカルボニル基が含まれる。

上記アシル基には、置換基を有するアシル基および無置換のアシル基が含まれる。前記アシル基としては、炭素原子数が1～20のアシル基が好ましい。上記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。上記アシル基の例には、アセチル基およびベンゾイル基が含まれる。

【0039】

アルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基および無置換のアルコキシ基が含まれる。アルコキシ基としては、炭素原子数が1～20のアルコキシ基が好ましい。置換基の例には、アルコキシ基、ヒドロキシル基、およびイオン性親水性基が含まれる。上記アルコキシ基の例には、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メトキシエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基および3-カルボキシプロポキシ基が含まれる。

【0040】

アリールオキシ基には、置換基を有するアリールオキシ基および無置換のアリールオキシ基が含まれる。アリールオキシ基としては、炭素原子数が6～20のアリールオキシ基が好ましい。上記置換基の例には、アルコキシ基およびイオン性親水性基が含まれる。上記アリールオキシ基の例には、フェノキシ基、p-メトキシフェノキシ基およびo-メトキシフェノキシ基が含まれる。

【0041】

複素環オキシ基には、置換基を有する複素環オキシ基および無置換の複素環オキシ基が含まれる。上記複素環オキシ基としては、炭素原子数が2～20の複素環オキシ基が好ましい。上記置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。上記複素環オキシ基の例には、3-ピリジルオキシ基、3-チエニルオキシ基が含まれる。

【0042】

シリルオキシ基としては、炭素原子数が1～20の脂肪族基、芳香族基が置換したシリルオキシ基が好ましい。シリルオキシ基の例には、トリメチルシリルオキシ、ジフェニルメチルシリルオキシが含まれる。

【0043】

アシルオキシ基には、置換基を有するアシルオキシ基および無置換のアシルオキシ基が含まれる。アシルオキシ基としては、炭素原子数1～20のアシルオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アシルオキシ基の例には、アセトキシ基およびベンゾイルオキシ基が含まれる。

【0044】カルバモイルオキシ基には、置換基を有するカルバモイルオキシ基および無置換のカルバモイルオキシ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。カルバモイルオキシ基の例には、N-メチルカルバモイルオキシ基が含まれる。

【0045】

アルコキシカルボニルオキシ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルオキシ基およ

び無置換のアルコキシカルボニルオキシ基が含まれる。アルコキシカルボニルオキシ基としては、炭素原子数が2～20のアルコキシカルボニルオキシ基が好ましい。アルコキシカルボニルオキシ基の例には、メトキシカルボニルオキシ基、イソプロポキシカルボニルオキシ基が含まれる。

【0046】

アリールオキシカルボニルオキシ基には、置換基を有するアリールオキシカルボニルオキシ基および無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基が含まれる。アリールオキシカルボニルオキシ基としては、炭素原子数が7～20のアリールオキシカルボニルオキシ基が好ましい。アリールオキシカルボニルオキシ基の例には、フェノキシカルボニルオキシ基が含まれる。

【0047】

アミノ基には、アルキル基、アリール基または複素環基で置換されたアミノ基が含まれ、アルキル基、アリール基および複素環基はさらに置換基を有していてもよい。アルキルアミノ基としては、炭素原子数1～20のアルキルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルキルアミノ基の例には、メチルアミノ基およびジエチルアミノ基が含まれる。

アリールアミノ基には、置換基を有するアリールアミノ基および無置換のアリールアミノ基、さらにはアニリン基が含まれる。アリールアミノ基としては、炭素原子数が6～20のアリールアミノ基が好ましい。置換基の例としては、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。アリールアミノ基の例としては、フェニルアミノ基および2-クロロフェニルアミノ基が含まれる。

複素環アミノ基には、置換基を有する複素環アミノ基および無置換の複素環アミノ基が含まれる。複素環アミノ基としては、炭素数2～20個の複素環アミノ基が好ましい。置換基の例としては、アルキル基、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。

【0048】

アシルアミノ基には、置換基を有するアシルアミノ基および無置換基のアシルアミノ基が含まれる。前記アシルアミノ基としては、炭素原子数が2～20のアシルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アシルアミノ基の例には、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、N-フェニルアセチルアミノ基および3, 5-ジスルホベンゾイルアミノ基が含まれる。

【0049】

ウレイド基には、置換基を有するウレイド基および無置換のウレイド基が含まれる。ウレイド基としては、炭素原子数が1～20のウレイド基が好ましい。置換基の例には、アルキル基およびアリール基が含まれる。ウレイド基の例には、3-メチルウレイド基、3, 3-ジメチルウレイド基および3-フェニルウレイド基が含まれる。

【0050】

スルファモイルアミノ基には、置換基を有するスルファモイルアミノ基および無置換のスルファモイルアミノ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。スルファモイルアミノ基の例には、N, N-ジプロピルスルファモイルアミノ基が含まれる。

【0051】

アルコキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルアミノ基および無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が2～20のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0052】

アリールオキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアリールオキシカルボニルアミノ基および無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基が含まれる。アリールオキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が7～20のアリールオキシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アリールオキシカルボニルアミ

ノ基の例には、フェノキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0053】

アルキル及びアリールスルホニルアミノ基には、置換基を有するアルキル及びアリールスルホニルアミノ基、および無置換のアルキル及びアリールスルホニルアミノ基が含まれる。スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1～20のスルホニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。

これらスルホニルアミノ基の例には、メチルスルホニルアミノ基、N-フェニルメチルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基、および3-カルボキシフェニルスルホニルアミノ基が含まれる。

【0054】

複素環スルホニルアミノ基には、置換基を有する複素環スルホニルアミノ基および無置換の複素環スルホニルアミノ基が含まれる。複素環スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1～12の複素環スルホニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。複素環スルホニルアミノ基の例には、2-チオフェンスルホニルアミノ基、3-ピリジンスルホニルアミノ基が含まれる。

【0055】

複素環スルホニル基には、置換基を有する複素環スルホニル基および無置換の複素環スルホニル基が含まれる。複素環スルホニル基としては、炭素原子数が1～20の複素環スルホニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。複素環スルホニル基の例には、2-チオフェンスルホニル基、3-ピリジンスルホニル基が含まれる。

【0056】

複素環スルフィニル基には、置換基を有する複素環スルフィニル基および無置換の複素環スルフィニル基が含まれる。複素環スルフィニル基としては、炭素原子数が1～20の複素環スルフィニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。複素環スルフィニル基の例には、4-ピリジンスルフィニル基が含まれる。

【0057】

アルキル、アリール及び複素環チオ基には、置換基を有するアルキル、アリール及び複素環チオ基と無置換のアルキル、アリール及び複素環チオ基が含まれる。アルキル、アリール及び複素環チオ基としては、炭素原子数が1から20のものが好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルキル、アリール及び複素環チオ基の例には、メチルチオ基、フェニルチオ基、2-ピリジルチオ基が含まれる。

【0058】

アルキルおよびアリールスルホニル基には、置換基を有するアルキルおよびアリールスルホニル基、無置換のアルキルおよびアリールスルホニル基が含まれる。アルキルおよびアリールスルホニル基の例としては、それぞれメチルスルホニル基およびフェニルスルホニル基を挙げることができる。

【0059】

アルキルおよびアリールスルフィニル基には、置換基を有するアルキルおよびアリールスルフィニル基、無置換のアルキルおよびアリールスルフィニル基が含まれる。アルキルおよびアリールスルフィニル基の例としては、それぞれメチルスルフィニル基およびフェニルスルフィニル基を挙げることができる。

【0060】

スルファモイル基には、置換基を有するスルファモイル基および無置換のスルファモイル基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基およびジー（2-ヒドロキシエチル）スルファモイル基が含まれる。

【0061】

次に、一般式(1)、(2)および(3)における構成基A、B、Cについて述べた各記号をさらに説明する。以下の構成基A、B、Cの説明においてその構成基、置換基は、既に説明した同じ記号の基、置換基と同義である。

10

20

30

40

50

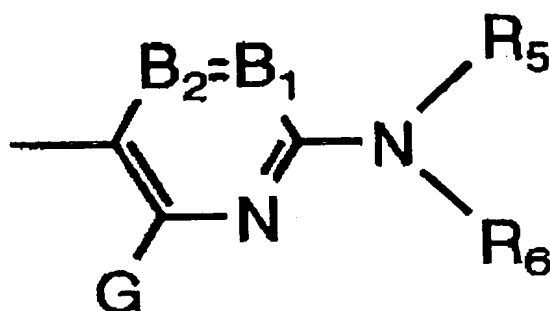
一般式(1)などの上記各式において、A、B、Cは、それぞれ独立して、置換されていてもよい芳香族基(A、Cは1価の芳香族基、例えばアリール基；Bは2価の芳香族基、例えばアリーレン基)または置換されていてもよい複素環基(A、Cは1価の複素環基；Bは2価の複素環基)を表す。芳香族環の例としてはベンゼン環やナフタレン環をあげることができ、複素環のヘテロ原子としてはN、O、およびSをあげることができる。複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。置換基としてはアリールアゾ基または複素環アゾ基であってもよい。また、A、B、Cの少なくとも二つは、好ましくは複素環である。

【0062】

Cの好ましい複素環基として、下記一般式(6)で表される芳香族含窒素6員複素環基があげられる。Cが、下記一般式(6)で表される芳香族含窒素6員複素環基である場合は、一般式(1)は一般式(4)に相当する。

【0063】

【化7】



一般式(6)

【0064】

一般式(6)において、 B_1 および B_2 は、各々 $=CR_1-$ および $-CR_2=$ を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が $=CR_1-$ または $-CR_2=$ を表すが、各々 $=CR_1-$ 、 $-CR_2=$ を表すものがより好ましい。

R_5 、 R_6 は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルまたはアリールスルホニル基、スルファモイル基を表し、各基は更に置換基を有していても良い。 R_5 、 R_6 で表される好ましい置換基は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルまたはアリールスルホニル基を挙げることができる。さらに好ましくは水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルまたはアリールスルホニル基である。最も好ましくは、水素原子、アリール基、複素環基である。各基は更に置換基を有していても良い。但し、 R_5 、 R_6 が同時に水素原子であることはない。

【0065】

G、 R_1 、 R_2 は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基(アニリノ基、複素環アミノ基を含む)、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキル及びアリールチオ基、複素環チオ基、アルキル及びアリールスルホニル基、複素環スルホニル基、アルキル及びアリールスルフィニル基、複素環スルフィニル基、スルファモイル基、またはスルホ基を表し、各基は更に置換されていても良い。

【0066】

Gで表される置換基としては、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、複素環オキシ基、アミノ基（アニリノ基、複素環アミノ基を含む）、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキル及びアリールチオ基、または複素環チオ基が好ましく、更に好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アミノ基（アニリノ基、複素環アミノ基を含む）またはアシルアミノ基であり、中でも水素原子、アニリノ基、アシルアミノ基が最も好ましい。各基は更に置換基を有していても良い。

10

【0067】

R₁、R₂で表される好ましい置換基は、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、カルバモイル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基を挙げることができる。各基は更に置換基を有していても良い。

R₁とR₅、あるいはR₅とR₆が結合して5乃至6員環を形成しても良い。

A、R₁、R₂、R₅、R₆、Gで表される各置換基が更に置換基を有する場合の置換基としては、上記G、R₁、R₂で挙げた置換基を挙げることができる。また、A、R₁、R₂、R₅、R₆、G上のいずれかの位置に置換基としてさらにイオン性親水性基を有することが好ましい。

置換基としてのイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシ基、ホスホノ基および4級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシ基、ホスホノ基、およびスルホ基が好ましく、特にカルボキシ基、スルホ基が好ましい。カルボキシ基、ホスホノ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン（例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン）および有機カチオン（例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム）が含まれる。

20

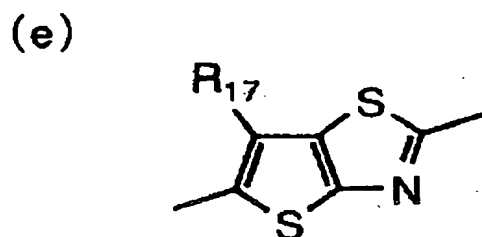
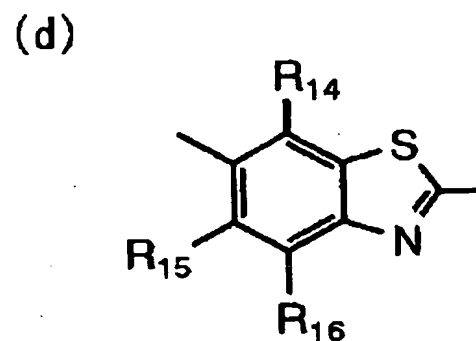
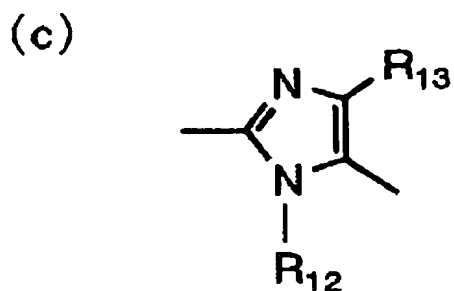
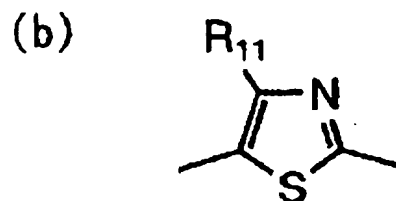
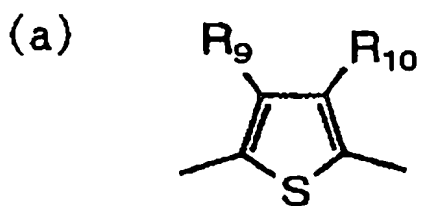
【0068】

Bが環構造であるときの好ましい複素環としてはチオフェン環、チアゾール環、イミダゾール環、ベンゾチアゾール環、チエノチアゾール環を挙げることができる。各複素環基は更に置換基を有していても良い。中でも下記一般式（a）から（e）で表されるチオフェン環、チアゾール環、イミダゾール環、ベンゾチアゾール環、チエノチアゾール環が好ましい。なお、Bが（a）で表されるチオフェン環であり、Cが前記一般式（6）で表される構造であるときは、一般式（1）は一般式（5）に相当することになる。

30

【0069】

【化8】



【0070】

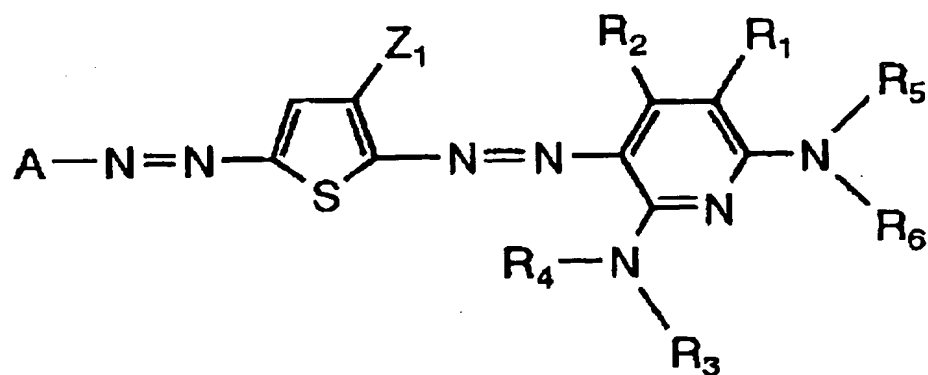
上記一般式 (a) から (e) において、 R_9 から R_{17} は、一般式 (4) における G 、 R_1 、 R_2 と同義の置換基を表す。

【0071】

本発明において、特に好ましい構造は、下記一般式 (7) で表されるものである。

【0072】

【化9】



一般式 (7)

【0073】

式中、 Z_1 はハメットの置換基定数 σ_p 値が0.20以上の電子吸引性基を表す。 Z_1 は、 σ_p 値が0.30以上の電子吸引性基であるのが好ましく、0.45以上の電子吸引性基が更に好ましく、0.60以上の電子吸引性基が特に好ましいが、1.0を超えないことが望ましい。好ましい具体的な置換基については後述する電子吸引性置換基を挙げることができるが、中でも、炭素数2～20のアシル基、炭素数2～20のアルキルオキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～20のアルキルスルホニル基、炭素数6～20のアリールスルホニル基、炭素数1～20のカルバモイル基及び炭素数1～20のハロゲン化アルキル基が好ましい。特に好ましいものは、シアノ基、炭素数1～20のアルキルスルホニル基、炭素数6～20のアリールスルホニル基であり、最も好ましいものはシアノ基である。

【0074】

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は、一般式(4)と同義である。 R_3 、 R_4 は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキル及びアリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表す。中でも、水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルもしくはアリールスルホニル基が好ましく、水素原子、芳香族基、複素環基が特に好ましい。

【0075】

一般式(7)で説明した各基は更に置換基を有していても良い。これらの各基が更に置換基を有する場合、該置換基としては、一般式(4)で説明した置換基、G、 R_1 、 R_2 で例示した基やイオン性親水性基が挙げられる。

ここで、本明細書中で用いられるハメットの置換基定数 σ_p 値について説明する。ハメット則はベンゼン誘導体の反応または平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年にL. P. Hammettにより提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基定数には σ_p 値と σ_m 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean編、「Lange's Handbook of Chemistry」第12版、1979年(Mc Graw-Hill)や「化学の領域」増刊、122号、96～103頁、1979年(南光堂)に詳しい。尚、本発明において各置換基をハメットの置換基定数 σ_p により限定したり、説明したりするが、これは上記の成書で見出せる、文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなく、その値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲内に包まれるであろう置換基をも含むことはいうまでもない。また、本発明の一般式(1)または(4)の中には、ベンゼン誘導体ではないものも含まれるが、置換基の電子効果を示す尺度として、置換位置に関係なく σ_p 値を使用する。本発明において、 σ_p 値をこのような意味で使用する。

【0076】

ハメット置換基定数 σ_p 値が0.60以上の電子吸引性基としては、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基(例えばメタンスルホニル基、アリールスルホニル基(例えばベンゼンスルホニル基))を例として挙げることができる。

ハメット σ_p 値が0.45以上の電子吸引性基としては、上記に加えアシル基(例えばアセチル基)、アルコキシカルボニル基(例えばドデシルオキシカルボニル基)、アリールオキシカルボニル基(例えば、*m*-クロロフェノキシカルボニル)、アルキルスルフィニル基(例えば、*n*-プロピルスルフィニル)、アリールスルフィニル基(例えばフェニルスルフィニル)、スルファモイル基(例えば、*N*-エチルスルファモイル、*N*、*N*-ジメチルスルファモイル)、ハロゲン化アルキル基(例えば、トリフロロメチル)を挙げることができる。

ハメット置換基定数 σ_p 値が0.30以上の電子吸引性基としては、上記に加え、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ)、カルバモイル基(例えば、*N*-エチルカルバモイル、*N*、*N*-ジブチルカルバモイル)、ハロゲン化アルコキシ基(例えば、トリフロロメチルオキシ)、ハロゲン化アリールオキシ基(例えば、ペンタフロロフェニルオキシ)、スル

ホニルオキシ基（例えばメチルスルホニルオキシ基）、ハロゲン化アルキルチオ基（例えば、ジフロロメチルチオ）、2つ以上の σ_p 値が0.15以上の電子吸引性基で置換されたアリール基（例えば、2,4-ジニトロフェニル、ペンタクロロフェニル）、およびヘテロ環（例えば、2-ベンゾオキサゾリル、2-ベンゾチアゾリル、1-フェニル-2-ベンズイミダゾリル）を挙げることができる。

σ_p 値が0.20以上の電子吸引性基の具体例としては、上記に加え、ハロゲン原子などが挙げられる。

【0077】

前記一般式(5)で表されるアゾ色素として特に好ましい置換基の組み合わせは、 R_6 および R_7 として好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、スルホニル基、アシル基であり、さらに好ましくは水素原子、アリール基、複素環基、スルホニル基であり、最も好ましくは、水素原子、アリール基、複素環基である。ただし、 R_6 および R_7 が共に水素原子であることは無い。

Gとして、好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アシルアミノ基であり、さらに好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アシルアミノ基である。

Aのうち、好ましくは芳香族基、ピリジン環、ピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、ベンゾイソチアゾール環、チアジアゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、トリアゾール環であり、さらには芳香族基、ピリジン環、イソチアゾール環、ベンゾイソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環であり、最も好ましくは芳香族基、ピリジン環、ベンゾチアゾール環である。

B_1 および B_2 が、それぞれ $=CR_1-$ 、 $-CR_2=$ であり、 R_1 、 R_2 は、各々好ましくは水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、カルバモイル基、カルボキシ基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基であり、さらに好ましくは水素原子、アルキル基、カルボキシ基、シアノ基、カルバモイル基である。

【0078】

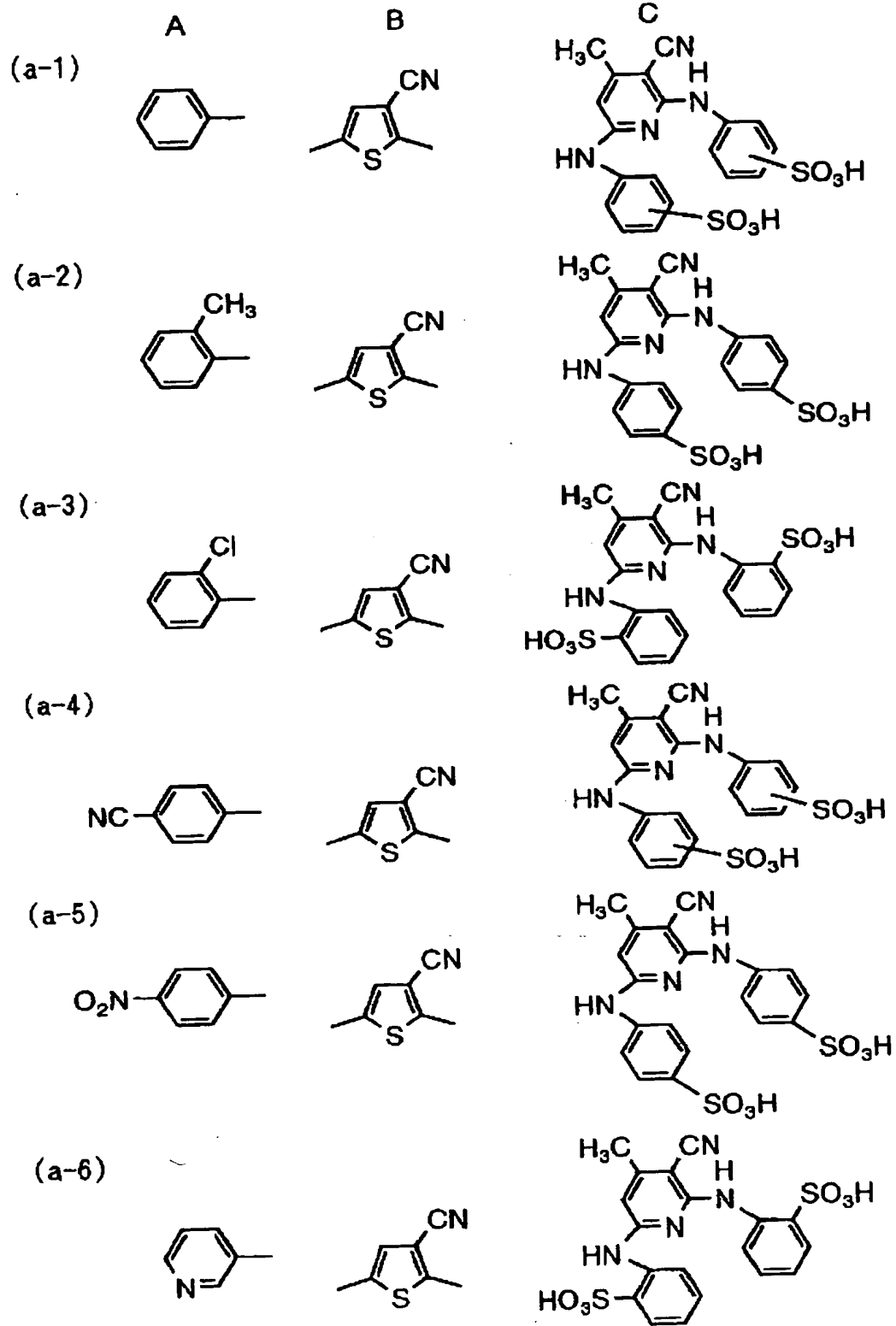
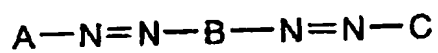
尚、前記一般式(1)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0079】

前記一般式(1)で表されるアゾ色素の具体例を以下に示すが、本発明に用いられるアゾ色素は、下記の例に限定されるものではなく、またカルボキシ基、ホスホノ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン（例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン）および有機カチオン（例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム）が含まれる。

【0080】

【表1】



【0081】

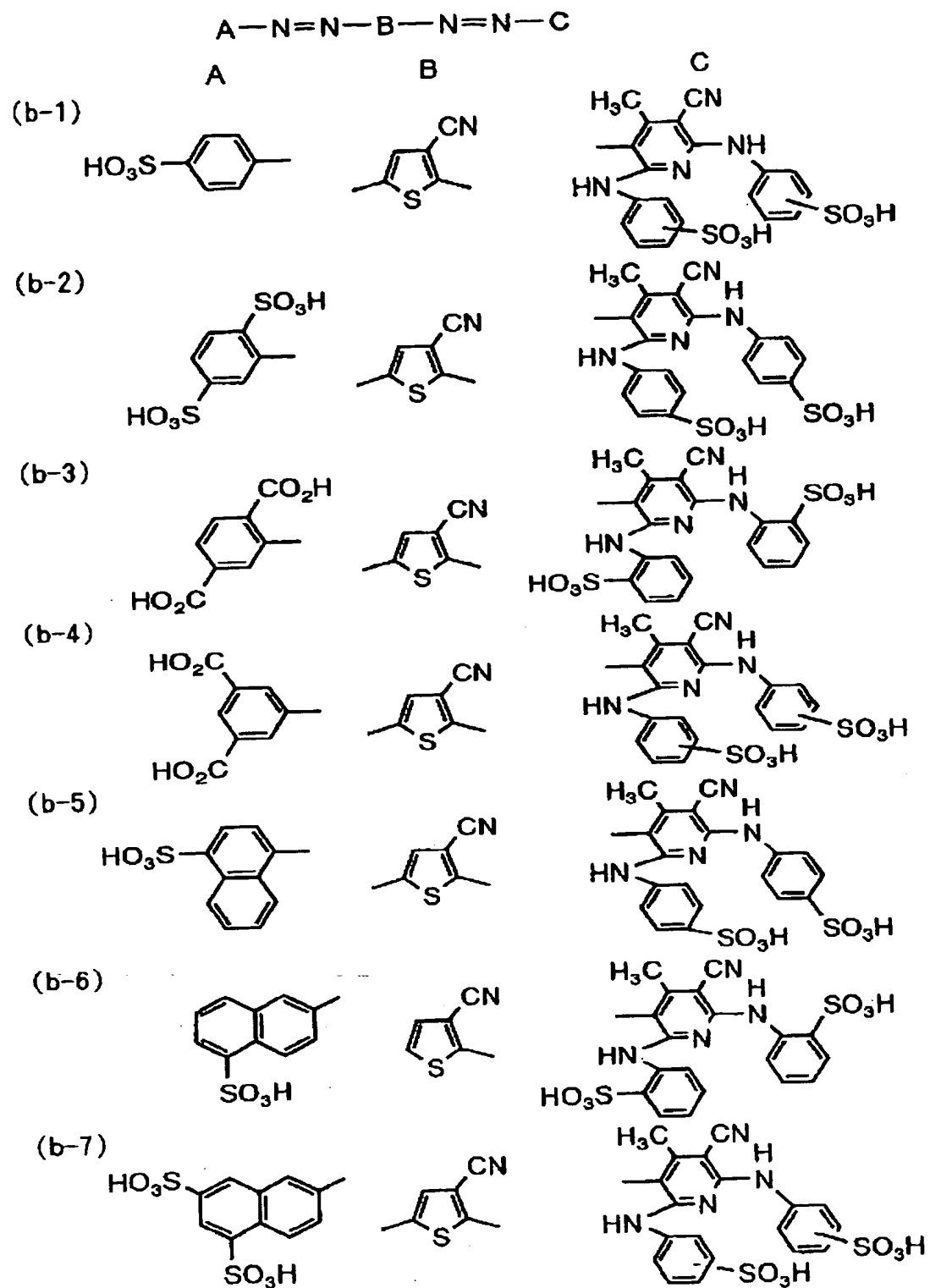
【表2】

10

20

30

40



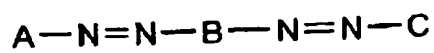
【0082】
【表3】

10

20

30

40

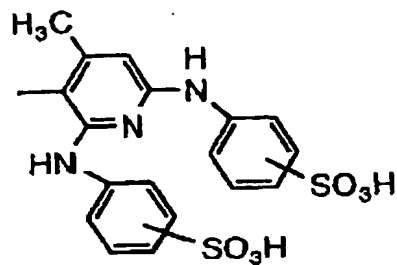
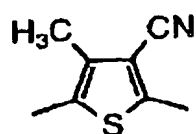
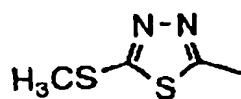


A

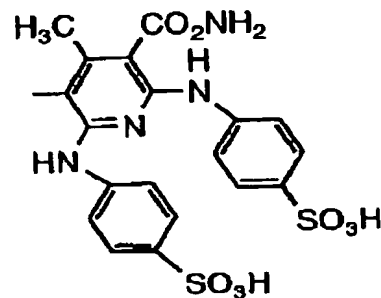
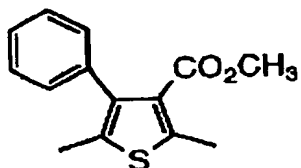
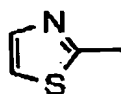
B

C

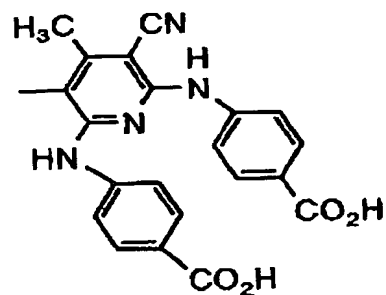
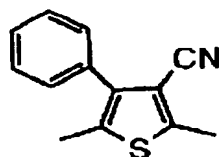
(c-1)



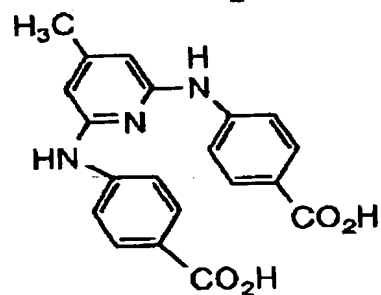
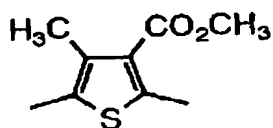
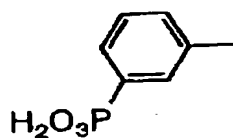
(c-2)



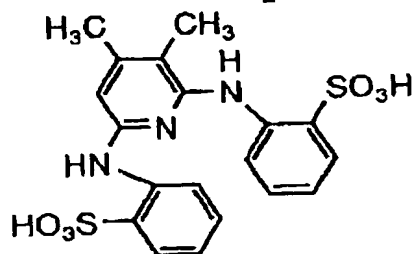
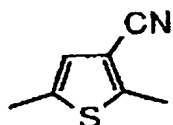
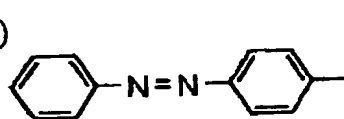
(c-3)



(c-4)

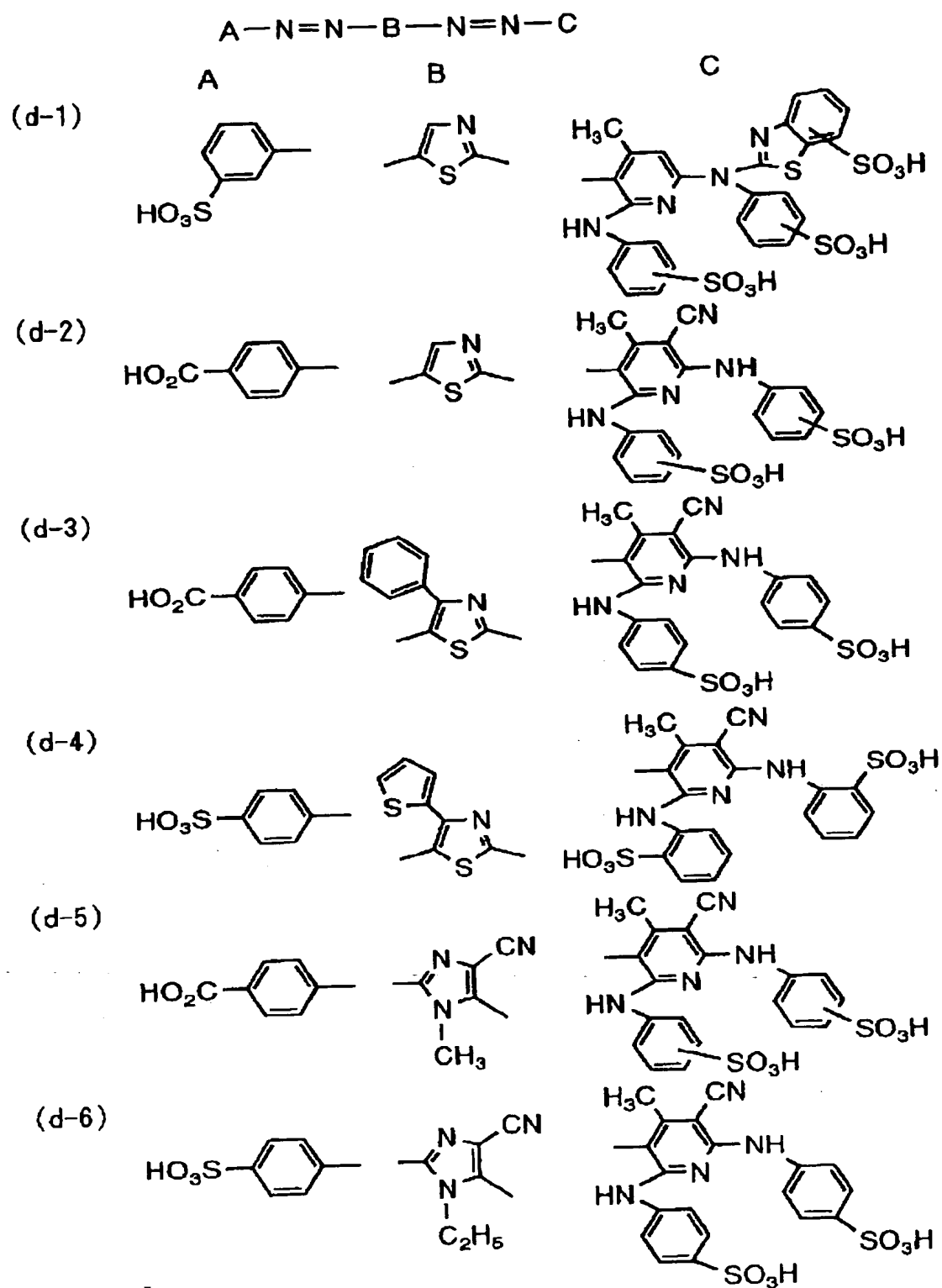


(c-5)



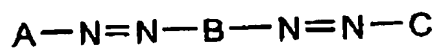
【0083】

【表4】

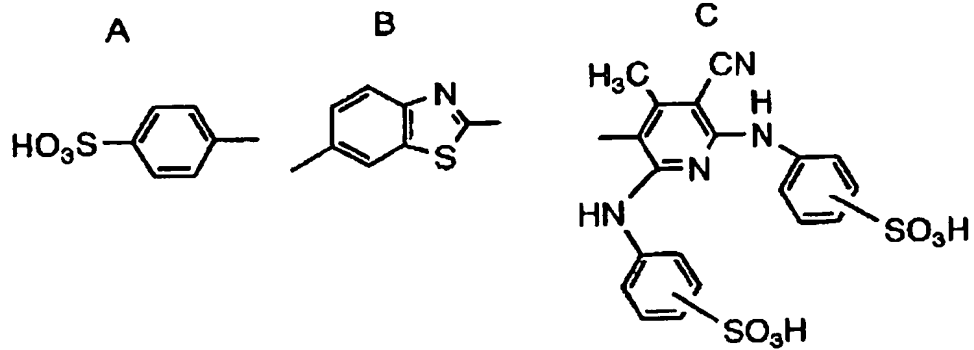


【0084】

【表5】

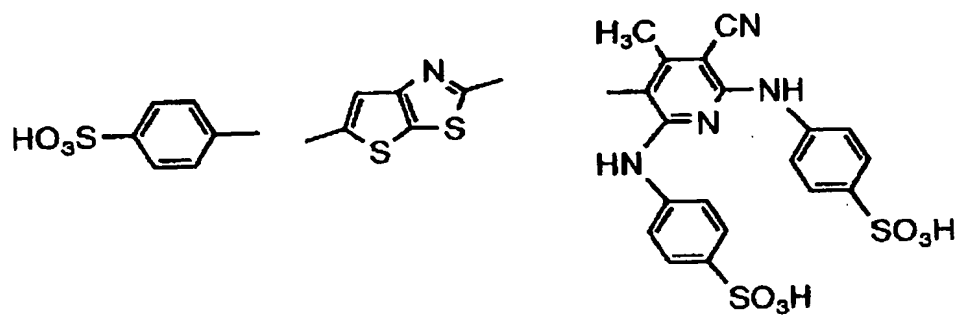


(e-1)



10

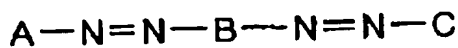
(e-2)



20

【0085】

【表6】

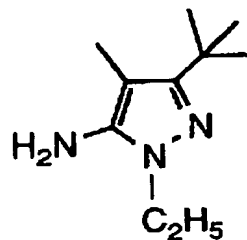
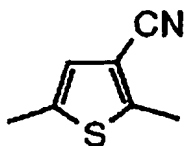
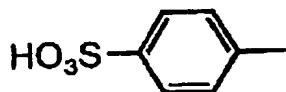


A

B

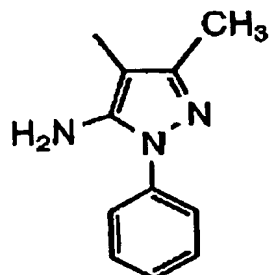
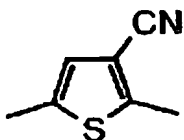
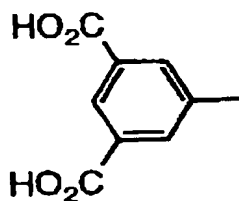
C

(f-1)



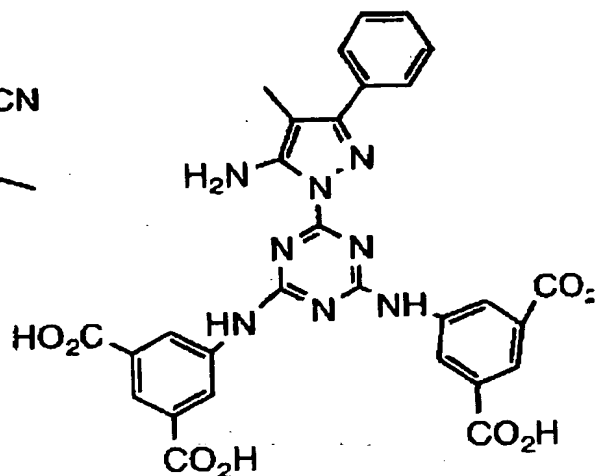
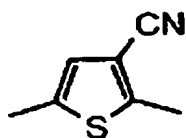
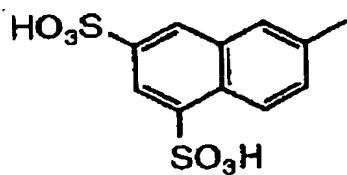
10

(f-2)



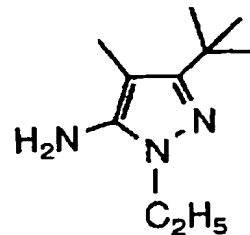
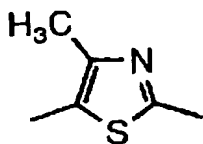
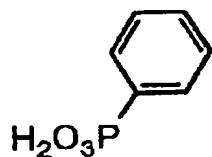
20

(f-3)



30

(f-4)



40

【0086】

前記一般式(1)、(4)、(5)、(7)で表される色素は、ジアゾ成分とカプラとのカップリング反応によって合成することができる。主たる合成法としては、特願2002-113460号記載の方法により合成できる。

【0087】

この染料(L)単独で、画像品質の高いしまりのよい黒(すなわち観察光源によらず、かつB、G、Rのいずれかの色調が強調されにくい黒)を実現できる場合は、この染料を単

50

独でブラックインク用染料として使用することも可能であるが、通常はこの染料の吸収が低い領域をカバーする染料と併用するのが一般的である。通常はイエロー領域に主吸収を有する染料や顔料と併用して、好ましい黒を実現する。イエロー染料としては通常使用されるアゾ色素、アゾメチン色素などに代表される直接染料や酸性染料等を使用することができる。顔料としては、ピグメント番号のついた一般的な顔料の水性分散物を併用することが可能である。中でも特に好ましいのは、先述した短波側染料 (S) として、一般式 (1) で表される染料を使用するのが好ましい。

【0088】

一般式 (1) で表される染料のうち、短波側染料 (S) として好ましいものとしては、まず $m=n=0$ であるアゾ染料を挙げることができる。このとき、A、Cは好ましくは複素芳香族環である。次に好ましいものとしては、 $m=n=1$ であるアゾ染料である。

【0089】

いずれの場合でも、前記酸化電位 (E_{ox}) は 1.0 V (vs SCE) である染料が好ましく、特に好ましくは、 E_{ox} が 1.2 V (vs SCE) となる染料である。

【0090】

また、さらに他の染料を併用してブラックインクを作製することも可能である。本発明のインクジェット用ブラックインクは、前記染料をインク全体で 0.2~25 質量%含有し、好ましくは、0.5~15 質量%含有する。

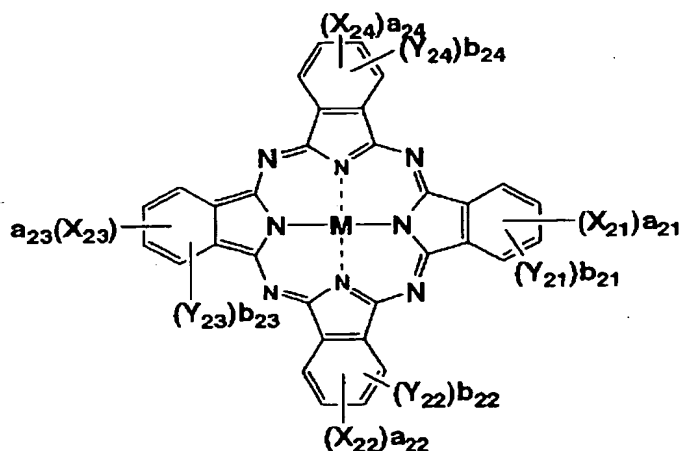
【0091】

次に、本発明における λ_{max} が 500 nm から 700 nm にあり、吸光度 1.0 に規格化した希薄溶液の吸収スペクトルにおける半値幅が 100 nm 以下である染料として、上記一般式 (1) で表される染料とともに、とくに好ましい一般式 (2) で表される化合物について説明する。

【0092】

一般式 (2)

【化10】



【0093】

一般式 (2) において、 X_{21} , X_{22} , X_{23} および X_{24} はそれぞれ独立に $-SO-Z$ 、 $-SO_2-Z$ 、 $-SO_2NR_{21}R_{22}$ 、スルホ基、 $-CONR_{21}R_{22}$ 、または $-COOR_{21}$ を表す。

Z はそれぞれ独立に置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基を表す。 R_{21} , R_{22} はそれぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキ

ル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基を表す。 Y_{21} 、 Y_{22} 、 Y_{23} および Y_{24} はそれぞれ独立に、一価の置換基を表す。 $a_{21} \sim a_{24}$ 、 $b_{21} \sim b_{24}$ は、それぞれ $X_{21} \sim X_{24}$ および $Y_{21} \sim Y_{24}$ の置換基数を表す。

$a_{21} \sim a_{24}$ はそれぞれ独立に0～4の数を表すが、全てが同時に0になることはない。 $b_{21} \sim b_{24}$ はそれぞれ独立に0～4の数を表す。なお、 $a_{21} \sim a_{24}$ および $b_{21} \sim b_{24}$ が2以上の数を表す時、複数の $X_{21} \sim X_{24}$ 、および $Y_{21} \sim Y_{24}$ はそれぞれそれぞれ同一でも異なってもよい。Mは水素原子、金属原子またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物である。

【0094】

本発明に用いる一般式(2)の化合物について、さらに詳細に説明する。

一般式(2)において、 X_{21} 、 X_{22} 、 X_{23} および X_{24} は、それぞれ独立に、 $-SO-Z$ 、 $-SO_2-Z$ 、 $-SO_2NR_{21}R_{22}$ 、スルホ基、 $-CONR_{21}R_{22}$ 、または $-CO_2R_{21}$ を表す。これらの置換基の中でも、 $-SO-Z$ 、 $-SO_2-Z$ 、 $-SO_2NR_{21}R_{22}$ および $-CONR_{21}R_{22}$ が好ましく、特に $-SO_2-Z$ および $-SO_2NR_{21}R_{22}$ が好ましく、 $-SO_2-Z$ が最も好ましい。ここで、その置換基数を表す $a_{21} \sim a_{24}$ のいずれかが2以上の数を表す場合、 X_{21} 、 X_{22} 、 X_{23} および X_{24} の内、複数存在するものは同一でも異なっても良く、それぞれ独立に上記のいずれかの基を表す。また、 X_{21} 、 X_{22} 、 X_{23} および X_{24} は、それぞれ全く同じ置換基であってもよく、あるいは例えば X_{21} 、 X_{22} 、 X_{23} および X_{24} が全て $-SO_2-Z$ であり、かつ各Zは異なるものを含む場合のように、同じ種類の置換基であるが部分的に互いに異なる置換基であってもよく、あるいは互いに異なる置換基を、例えば $-SO_2-Z$ と $-SO_2NR_{21}R_{22}$ を含んでいてもよい。

【0095】

上記Zは、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基を表す。好ましくは、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基であり、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換複素環基が最も好ましい。

上記 $R_{21}R_{22}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換の複素環基を表す。なかでも、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、および置換もしくは無置換の複素環基が好ましく、その中でも水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、および置換複素環基がさらに好ましい。但し、 $R_{21}R_{22}$ がいずれも水素原子であることは好ましくない。

【0096】

R_{21} 、 R_{22} およびZが表す置換もしくは無置換のアルキル基としては、炭素原子数が1～30のアルキル基が好ましい。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、分岐のアルキル基が好ましく、特に不斉炭素を有する場合(ラセミ体での使用)が特に好ましい。置換基の例としては、後述のZ、 R_{21} 、 R_{22} 、 Y_{21} 、 Y_{22} 、 Y_{23} および Y_{24} が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。中でも水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が染料の会合性を高め堅牢性を向上させるので特に好ましい。その他、ハロゲン原子やイオン性親水性基を有していても良い。なお、アルキル基の炭素原子数は置換基の炭素原子を含まず、他の基についても同様である。

【0097】

R_{21} 、 R_{22} およびZが表す置換もしくは無置換のシクロアルキル基としては、炭素原子数が5～30のシクロアルキル基が好ましい。特に染料の溶解性やインク安定性を高め

るという理由から、不斉炭素を有する場合（ラセミ体での使用）が特に好ましい。置換基の例としては、後述のZ、 R_{21} 、 R_{22} 、 Y_{21} 、 Y_{22} 、 Y_{23} および Y_{24} が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。なかでも、水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、およびスルホンアミド基が染料の会合性を高め堅牢性を向上させるので特に好ましい。この他、ハロゲン原子やイオン性親水性基を有していても良い。

【0098】

R_{21} 、 R_{22} およびZが表す置換もしくは無置換のアルケニル基としては、炭素原子数が2～30のアルケニル基が好ましい。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、分岐のアルケニル基が好ましく、特に不斉炭素を有する場合（ラセミ体での使用）が特に好ましい。置換基の例としては、後述のZ、 R_{21} 、 R_{22} 、 Y_{21} 、 Y_{22} 、 Y_{23} および Y_{24} が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。なかでも、水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が染料の会合性を高め堅牢性を向上させるので特に好ましい。この他、ハロゲン原子やイオン性親水性基を有していてもよい。

【0099】

R_{21} 、 R_{22} およびZが表す置換もしくは無置換のアラルキル基としては、炭素原子数が7～30のアラルキル基が好ましい。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、分岐のアラルキル基が好ましく、特に不斉炭素を有する場合（ラセミ体での使用）が特に好ましい。置換基の例としては、後述のZ、 R_{21} 、 R_{22} 、 Y_{21} 、 Y_{22} 、 Y_{23} および Y_{24} が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。なかでも、水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が染料の会合性を高め堅牢性を向上させるので特に好ましい。この他、ハロゲン原子やイオン性親水性基を有していてもよい。

【0100】

R_{21} 、 R_{22} およびZが表す置換もしくは無置換のアリール基としては、炭素原子数が6～30のアリール基が好ましい。置換基の例としては、後述のZ、 R_{21} 、 R_{22} 、 Y_{21} 、 Y_{22} 、 Y_{23} および Y_{24} が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。なかでも、染料の酸化電位を貴とし堅牢性を向上させるので電子吸引性基が特に好ましい。電子吸引性基としては、ハメットの置換基定数 σ_p 値が正のものが挙げられる。なかでも、ハロゲン原子、複素環基、シアノ基、カルボキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、イミド基、アシル基、スルホ基、4級アンモニウム基が好ましく、シアノ基、カルボキシ基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、イミド基、アシル基、スルホ基、4級アンモニウム基が更に好ましい。

【0101】

R_{21} 、 R_{22} およびZが表す複素環基としては、5員または6員環のものが好ましく、それらは更に縮環していてもよい。また、芳香族複素環であっても非芳香族複素環であっても良い。以下に R_{21} 、 R_{22} およびZで表される複素環基を、置換位置を省略して複素環の形で例示するが、置換位置は限定されるものではなく、例えばピリジンであれば、2位、3位、4位で置換することが可能である。ピリジン、ピラジン、プリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、シンノリン、フタラジン、キノキサリン、ピロール、インドール、フラン、ベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、ベンズオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾール、イソオキサゾール、ベンズイソオキサゾール、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、イミダゾリジン、チアゾリンなどが挙げられる。なかでも、芳香族複素環基が好ましく、その好ましい例を先と同様に例示すると、ピリジン、ピラジン、プリミジン、ピリダジン、トリアジン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、

ール、チアジアゾールが挙げられる。それらは置換基を有していても良く、置換基の例としては、後述のZ、R₁、R₂、Y₂₁、Y₂₂、Y₂₃およびY₂₄が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。好ましい置換基は前記アリール基の置換基と、更に好ましい置換基は、前記アリール基の更に好ましい置換基とそれぞれ同じである。

【0102】

Y₂₁、Y₂₂、Y₂₃およびY₂₄は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、複素環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、複素環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、複素環チオ基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシル基、またはスルホ基を挙げる事ができ、各々はさらに置換基を有していてもよい。

【0103】

なかでも、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、およびスルホ基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基およびスルホ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

【0104】

Z、R₂₁、R₂₂、Y₂₁、Y₂₂、Y₂₃およびY₂₄が更に置換基を有することが可能な基であるときは、以下に挙げる置換基を更に有してもよい。

【0105】

炭素数1～12の直鎖または分岐鎖アルキル基、炭素数7～18の直鎖または分岐鎖アラルキル基、炭素数2～12の直鎖または分岐鎖アルケニル基、炭素数2～12の直鎖または分岐鎖アルキニル基、炭素数3～12の直鎖または分岐鎖シクロアルキル基、炭素数3～12の直鎖または分岐鎖シクロアルケニル基（以上の各基は分岐鎖を有するものが染料の溶解性およびインクの安定性を向上させる理由から好ましく、不斉炭素を有するものが特に好ましい。以上の各基の具体例としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルスルホニルエチル基、3-フェノキシプロピル基、トリフルオロメチル基、シクロペンチル基）、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子）、アリール基（例えば、フェニル基、4-t-ブチルフェニル基、2, 4-ジ-t-アミルフェニル基）、複素環基（例えば、イミダゾリル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基）、

【0106】

シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシ基、アミノ基、アルキルオキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、2-メトキシエトキシ基、2-メタンスルホニルエトキシ基）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、4-t-ブチルフェノキシ基、3-ニトロフェノキシ基、3-t-ブチルオキシカルバモイルフェノキシ基、3-メトキシカルバモイル基）、アシルアミノ基（例えば、アセトアミド基、ベンズアミド基、4-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブタンアミド基）、アルキルアミノ基（例えば、メチルアミノ基、ブチルアミノ基、ジエチルアミノ基、メチルブチルアミノ基）、アニリノ基（例えば、フェニルアミノ基、2-クロロアニリノ基、ウレイド基（例えば、フェニルウレイド基、メチルウレイド基、N, N-ジブチルウレイド基）、スルファモイルアミノ基（例えば、N, N-ジプロピルスルファモイルアミノ基）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、オクチルチオ基、2-フェノキシエチル

チオ基)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、2-ブトキシ-5-tert-オクチルフェニルチオ基、2-カルボキシフェニルチオ基)、アルキルオキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ基)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、p-トルエンスルホンアミド基)、

【0107】

カルバモイル基(例えば、N-エチルカルバモイル基、N,N-ジブチルカルバモイル基)、スルファモイル基(例えば、N-エチルスルファモイル基、N,N-ジプロピルスルファモイル基、N-フェニルスルファモイル基)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル基、オクタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、トルエンスルホニル基)、アルキルオキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基)、複素環オキシ基(例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ基、2-テトラヒドロピラニルオキシ基)、アゾ基(例えば、フェニルアゾ基、4-メトキシフェニルアゾ基、4-ピバロイルアミノフェニルアゾ基、2-ヒドロキシ-4-プロパノイルフェニルアゾ基)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ基)、カルバモイルオキシ基(例えば、N-メチルカルバモイルオキシ基、N-フェニルカルバモイルオキシ基)、

【0108】

シリルオキシ基(例えば、トリメチルシリルオキシ基、ジブチルメチルシリルオキシ基)、アリールオキシカルボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ)、イミド基(例えば、N-スクシンイミド基、N-フタルイミド基)、複素環チオ基(例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ基、2,4-ジ-フェノキシ-1,3,5-トリアゾール-6-チオ基、2-ピリジルチオ基)、スルフィニル基(例えば、3-フェノキシプロピルスルフィニル基)、ホスホニル基(例えば、フェノキシホスホニル基、オクチルオキシホスホニル基、フェニルホスホニル基)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル基)、アシル基(例えば、アセチル基、3-フェニルプロパノイル基、ベンゾイル基)、イオン性親水性基(例えば、カルボキシル基、スルホ基、ホスホノ基および4級アンモニウム基)が挙げられる。

【0109】

前記一般式(2)で表されるフタロシアニン染料が水溶性である場合には、イオン性親水性基を有することが好ましい。イオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基および4級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシル基、ホスホノ基、およびスルホ基が好ましく、特にカルボキシル基、スルホ基が好ましい。カルボキシル基、ホスホノ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン(例えば、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン)および有機カチオン(例えば、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム)が含まれる。対イオンのなかでも、アルカリ金属イオンが好ましく、特にリチウムイオンは染料の溶解性を高めインク安定性を向上させるため特に好ましい。

イオン性親水性基の数としては、フタロシアニン系染料1分子中少なくとも2個有することが好ましく、スルホ基および/またはカルボキシル基を少なくとも2個有することが特に好ましい。

【0110】

$a_{21} \sim a_{24}$ および $b_{21} \sim b_{24}$ は、それぞれ X_{21} , X_{22} , X_{23} , X_{24} , Y_{21} , Y_{22} , Y_{23} および Y_{24} の置換基数を表す。 $a_{21} \sim a_{24}$ は、それぞれ独立に、0~4の整数を表すが、全てが同時に0になることはない。 $b_{21} \sim b_{24}$ は、それぞれ独立に、0~4の整数を表す。なお、 $a_{21} \sim a_{24}$ および $b_{21} \sim b_{24}$ のいずれかが2以上の整数であるときは、 X_{21} , X_{22} , X_{23} , X_{24} , Y_{21} , Y_{22} , Y_{23} および Y_{24} のいずれかは複数個存在することになり、それらは同一でも異なってもよい。

【0111】

a_{21} と b_{21} は、 $a_{21} + b_{21} = 4$ の関係を満たす。特に好ましいのは、 a_{21} が1

または2を表し、 b_{21} が3または2を表す組み合わせであり、そのなかでも、 a_{21} が1を表し、 b_{21} が3を表す組み合わせが最も好ましい。

a_{22} と b_{22} 、 a_{23} と b_{23} 、 a_{24} と b_{24} の各組み合わせにおいても、 a_{21} と b_{21} の組み合わせと同様の関係であり、好ましい組み合わせも同様である。

【0112】

Mは、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表す。

Mとして好ましいものは、水素原子の他に、金属元素として、Li、Na、K、Mg、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi等が挙げられる。

10

酸化物としては、VO、GeO等が好ましく挙げられる。また、水酸化物としては、Si(OH)₂、Cr(OH)₂、Sn(OH)₂等が好ましく挙げられる。さらに、ハロゲン化物としては、AlCl、SiCl₂、VCl、VCl₂、VOCl、FeCl、GaCl、ZrCl等が挙げられる。なかでも、Cu、Ni、Zn、Al等が好ましく、Cuが最も好ましい。

【0113】

また、L（2価の連結基）を介してPc（フタロシアニン環）が2量体（例えば、Pc-M-L-M-Pc）または3量体を形成してもよく、その時のMはそれぞれ同一であっても異なるものであってもよい。

【0114】

Lで表される2価の連結基は、オキシ基-O-、チオ基-S-、カルボニル基-CO-、スルホニル基-SO₂-、イミノ基-NH-、メチレン基-CH₂-、およびこれらを組み合わせて形成される基が好ましい。

20

【0115】

前記一般式（2）で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

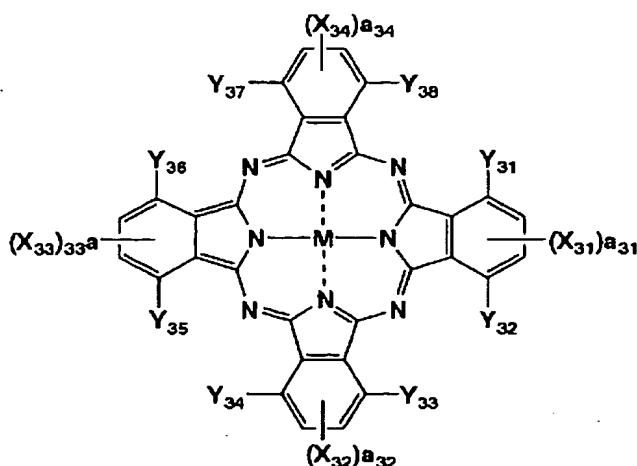
【0116】

前記一般式（2）で表されるフタロシアニン染料のなかでも、一般式（3）で表される構造のフタロシアニン染料が更に好ましい。以下に本発明に特に好適な一般式（3）で表されるフタロシアニン染料について詳しく述べる。

30

【0117】

【化11】



40

一般式（3）

【0118】

50

一般式 (3) において、 $X_{31} \sim X_{34}$ および $Y_{31} \sim Y_{34}$ は一般式 (1) の中の X_{21} , X_{22} , X_{23} , X_{24} , Y_{21} , Y_{22} , Y_{23} および Y_{24} とそれぞれ同義であり、好ましい例も同じである。また、 M は一般式 (2) 中の M と同義であり、好ましい例も同様である。

【0119】

一般式 (3) 中、 $a_{31} \sim a_{34}$ は、それぞれ独立に、1 または 2 の整数であり、好ましくは $a_{31} + a_{32} + a_{33} + a_{34}$ は 4 以上 6 以下である。特に好ましくは $a_{31} = a_{32} = a_{33} = a_{34} = 1$ である。

【0120】

$X_{31} \sim X_{34}$ は、それぞれ全く同じ置換基であってもよく、あるいは例えば $X_{31} \sim X_{34}$ が全て $-SO_2-Z$ であり、かつ各 Z は異なるものを含む場合のように、同じ種類の置換基であるが部分的に互いに異なる置換基であってもよく、あるいは互いに異なる置換基を、例えば $-SO_2-Z$ と $-SO_2NR_{21}R_{22}$ を含んでいてもよい。

一般式 (3) で表されるフタロシアニン染料のなかでも、特に好ましい置換基の組み合わせは、以下の通りである。

【0121】

$X_{31} \sim X_{34}$ としては、それぞれ独立に、 $-SO-Z$ 、 $-SO_2-Z$ 、 $-SO_2NR_{21}R_{22}$ または $-CONR_{21}R_{22}$ が好ましく、特に $-SO_2-Z$ または $-SO_2NR_{21}R_{22}$ が好ましく、 $-SO_2-Z$ が最も好ましい。

【0122】

Z は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基が好ましく、そのなかでも、置換アルキル基、置換アリール基、置換複素環基が最も好ましい。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるといふ理由から、置換基中に不斉炭素を有する場合 (ラセミ体での使用) が好ましい。また、会合性を高め堅牢性を向上させるといふ理由から、水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が置換基中に有する場合が好ましい。

【0123】

R_{21} , R_{22} は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基が好ましく、そのなかでも、水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換複素環基がより好ましい。ただし R_{21} , R_{22} が共に水素原子であることは好ましくない。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるといふ理由から、置換基中に不斉炭素を有する場合 (ラセミ体での使用) が好ましい。また、会合性を高め堅牢性を向上させるといふ理由から、水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が置換基中に有する場合が好ましい。

【0124】

$Y_{21} \sim Y_{24}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、およびスルホ基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシ基、またはスルホ基であることが好ましく、水素原子であることが最も好ましい。

$a_{31} \sim a_{34}$ は、それぞれ独立に、1 または 2 であることが好ましく、全てが 1 であることが特に好ましい。

M は、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表し、特に Cu , Ni , Zn , Al が好ましく、なかでも特に Cu が最も好ましい。

【0125】

前記一般式 (3) で表されるフタロシアニン染料が水溶性である場合には、イオン性親水性基を有することが好ましい。イオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシ基、ホスホノ基および 4 級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシ基、ホスホノ基、およびスルホ基が好ましく、特にカルボキシ基、スルホ基が好

ましい。カルボキシル基、ホスホノ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン（例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン）および有機カチオン（例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジニウムイオン、テトラメチルホスホニウム）が含まれる。対イオンのなかでも、アルカリ金属イオンが好ましく、特にリチウムイオンは染料の溶解性を高めインク安定性を向上させるため特に好ましい。

イオン性親水性基の数としては、フタロシアニン系染料1分子中に少なくとも2個有することが好ましく、スルホ基および／またはカルボキシル基を少なくとも2個有することが特に好ましい。

【0126】

前記一般式(3)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0127】

本発明に係るフタロシアニン染料の化学構造としては、スルフィニル基、スルホニル基、スルファモイル基のような電子吸引性基を、フタロシアニンの4つの各ベンゼン環に少なくとも一つずつ、フタロシアニン骨格全体の置換基の σ_p 値の合計で1.6以上となるように導入することが好ましい。

ハメットの置換基定数 σ_p 値について若干説明する。ハメット則は、ベンゼン誘導体の反応または平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年L. P. Hammettにより提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基定数には σ_p 値と σ_m 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean編、「Lange's Handbook of Chemistry」第12版、1979年(Mc Graw-Hill)や「化学の領域」増刊、122号、96～103頁、1979年(南光堂)に詳しい。

【0128】

前記一般式(2)で表されるフタロシアニン誘導体は、その合成法によって不可避免的に置換基 X_n ($n=21\sim24$) および Y_m ($m=21\sim24$) の導入位置および導入個数が異なる類縁体混合物である場合が一般的であり、従って一般式はこれら類縁体混合物を統計的に平均化して表している場合が多い。本発明では、これらの類縁体混合物を以下に示す三種類に分類すると、特定の混合物が特に好ましいことを見出したものである。すなわち前記一般式(2)および(3)で表されるフタロシアニン系染料類縁体混合物を置換位置に基づいて以下の三種類に分類して定義する。

【0129】

(1) β -位置換型：2およびまたは3位、6およびまたは7位、10およびまたは11位、14およびまたは15位に特定の置換基を有するフタロシアニン染料。

(2) α -位置換型：1およびまたは4位、5およびまたは8位、9およびまたは12位、13およびまたは16位に特定の置換基を有するフタロシアニン染料。

(3) α , β -位混合置換型：1～16位に規則性なく、特定の置換基を有するフタロシアニン染料。

【0130】

本明細書中において、構造が異なる（特に、置換位置が異なる）フタロシアニン染料の誘導体を説明する場合、上記 β -位置換型、 α -位置換型、 α , β -位混合置換型を使用する。

【0131】

本発明に用いられるフタロシアニン誘導体は、例えば白井-小林共著、(株)アイピーシー発行「フタロシアニン-化学と機能-」(P. 1～62)、C. C. Leznoff-A. B. P. Lever共著、VCH発行「Phthalocyanines-Prop

10

20

30

40

50

erties and Applications' (P. 1~54) 等に記載、引用もしくはこれらに類似の方法を組み合わせることで合成することができる。

【0132】

本発明に用いる一般式(2)で表されるフタロシアニン化合物は、世界特許00/17275号、同00/08103号、同00/08101号、同98/41853号、特開平10-36471号などに記載されているように、例えば無置換のフタロシアニン化合物のスルホン化、スルホニルクロライド化、アミド化反応を経て合成することができる。この場合、スルホン化がフタロシアニン核のどの位置でも起こり得る上にスルホン化される個数も制御が困難である。従って、このような反応条件でスルホ基を導入した場合には、生成物に導入されたスルホ基の位置と個数は特定できず、必ず置換基の個数や置換位置の異なる混合物を与える。従ってそれを原料として本発明の化合物を合成する時には、複素環置換スルファモイル基の個数や置換位置は特定できないので、本発明のインクセットに適した化合物としては置換基の個数や置換位置の異なる化合物が何種類か含まれる α 、 β 一位混合置換型混合物として得られる。

【0133】

前述したように、例えばスルファモイル基のような電子求引性基を数多くフタロシアニン核に導入すると酸化電位がより貴となり、オゾン耐性が高まる。上記の合成法に従うと、電子求引性基が導入されている個数が少ない、即ち酸化電位がより卑であるフタロシアニン染料が混入してくることが避けられない。従って、オゾン耐性を向上させるためには、酸化電位がより卑である化合物の生成を抑えるような合成法を用いることがより好ましい。

【0134】

本発明において一般式(2)、(3)などで表されるフタロシアニン化合物は、例えば下記式で表されるフタロニトリル誘導体(化合物P)および/またはジイミノイソインドリン誘導体(化合物Q)を一般式(III)で表される金属誘導体と反応させるか、或いは下記式で表される4-スルホフタロニトリル誘導体(化合物R)と一般式(III)で表される金属誘導体を反応させて得られるテトラスルホフタロシアニン化合物から誘導することができる(下記化学反応スキームでは、得られる一般式(2)、(3)などのフタロシアニン化合物を一般式(A)で示す)。

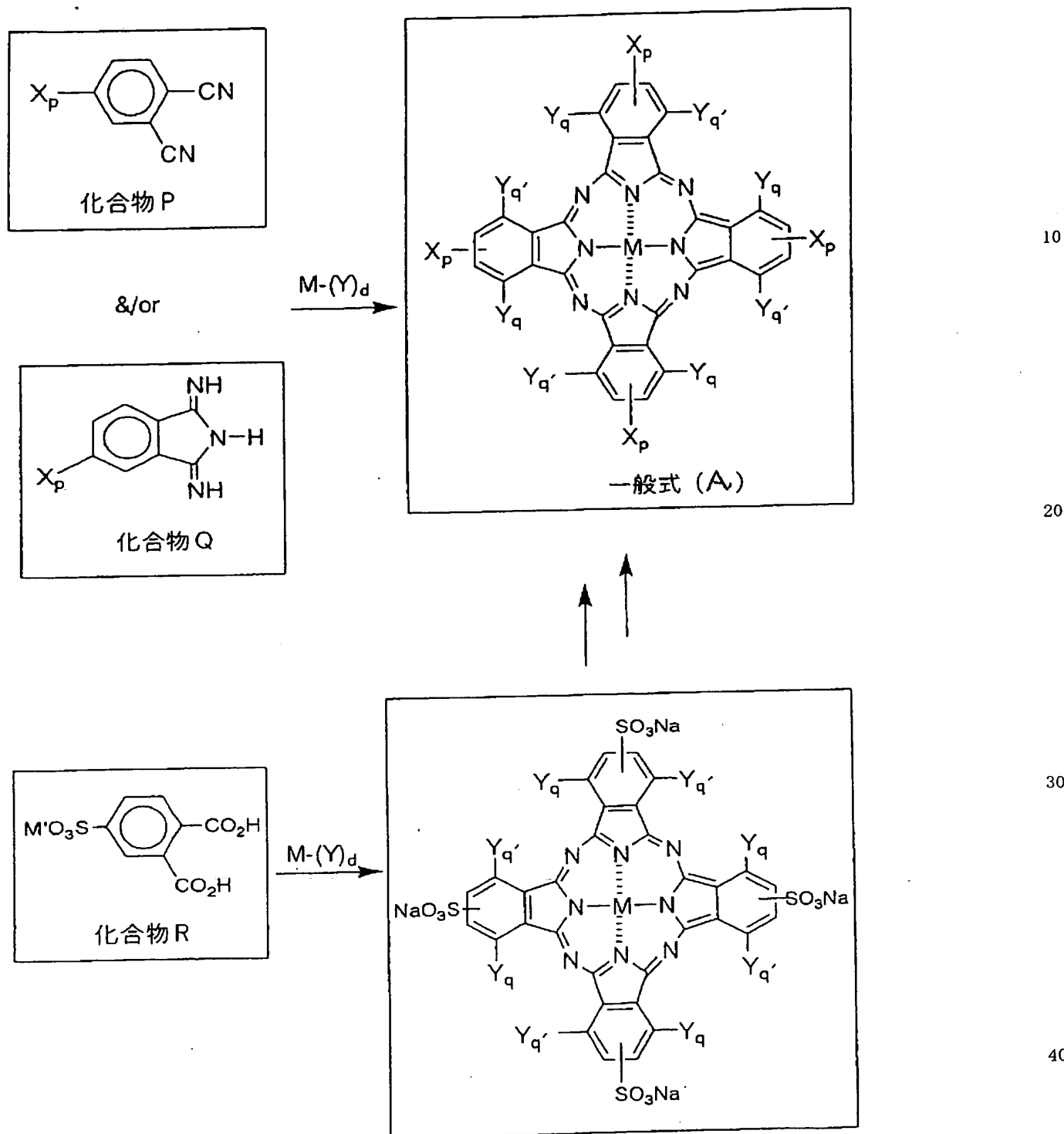
【0135】

【化12】

10

20

30



【0136】

上記各式中、X_pは上記一般式(3)におけるX₃₁～X₃₄に相当する。また、Y_q、Y_{q'}は、それぞれ上記一般式(3)におけるY₂₁～Y₂₄に相当する。化合物Rにおいて、M'はカチオンを表す。

M'が表わすカチオンとしては、Li、Na、Kなどのアルカリ金属イオン、またはトリエチルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオンなどの有機カチオンなどが挙げられる。

【0137】

一般式 (I I I) : $M-(Y)_d$

一般式 (I I I) 中、Mは前記一般式 (2) および (3) のMと同義であり、Yはハロゲン原子、酢酸陰イオン、アセチルアセトネート、酸素などの1価または2価の配位子を示し、dは1~4の整数である。

【0138】

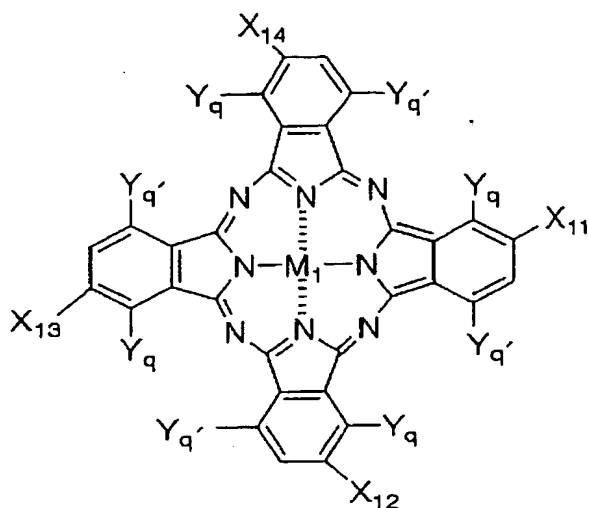
即ち、上記の合成法に従えば、望みの置換基を特定の数だけ導入することができる。特に本発明のように酸化電位を貴とするために電子求引性基を数多く導入したい場合には、上記の合成法は、一般式 (2) のフタロシアニン化合物を合成するための既に述べた方法と比較して極めて優れたものである。

【0139】

かくして得られる前記一般式 (3) で表されるフタロシアニン化合物は、通常、 X_p の各置換位置における異性体である下記一般式 (a) - 1 ~ (a) - 4 で表される化合物の混合物、すなわち β -位置換型となっている。

【0140】

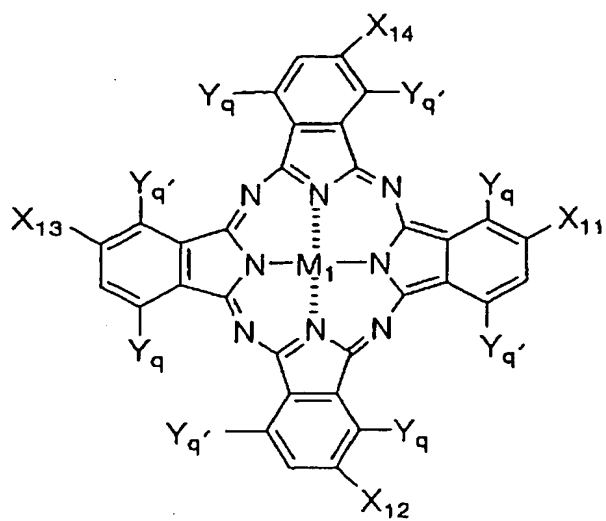
【化13】



一般式 (a) - 1

【0141】

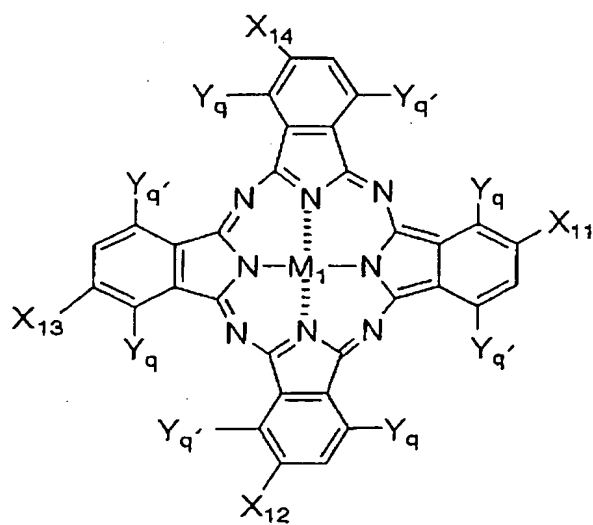
【化14】



一般式 (a) - 2

【0142】

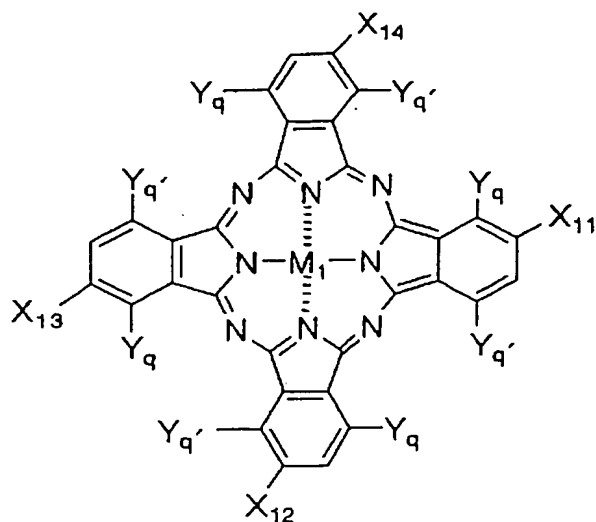
【化15】



一般式 (a) - 3

【0143】

【化16】



一般式 (a) - 4

【0144】

上記合成法において、 X_p として全て同一のものを使用すれば $X_{31} \sim X_{34}$ が全く同じ置換基である β -位置換型フタロシアニン染料を得ることができる。一方、 X_p として異なるものを組み合わせて使用すれば、同じ種類の置換基であるが部分的に互いに異なる置換基をもつ染料や、あるいは、互いに異なる種類の置換基をもつ染料を合成することができる。一般式(3)の染料のなかでも、互いに異なる電子吸引性置換基を持つこれらの染料は、染料の溶解性、会合性、インクの経時安定性などを調整できるので、特に好ましい。

【0145】

本発明では、いずれの置換型においても酸化電位が1.0V (vs SCE) よりも貴であることが堅牢性の向上に非常に重要であることが見出され、その効果の大きさは前記先行技術から全く予想することができないものであった。また、原因は詳細には不明であるが、なかでも、 α 、 β -位混合置換型よりは β -位置換型の方が色相、光堅牢性、オゾンガス耐性等において明らかに優れている傾向にあった。

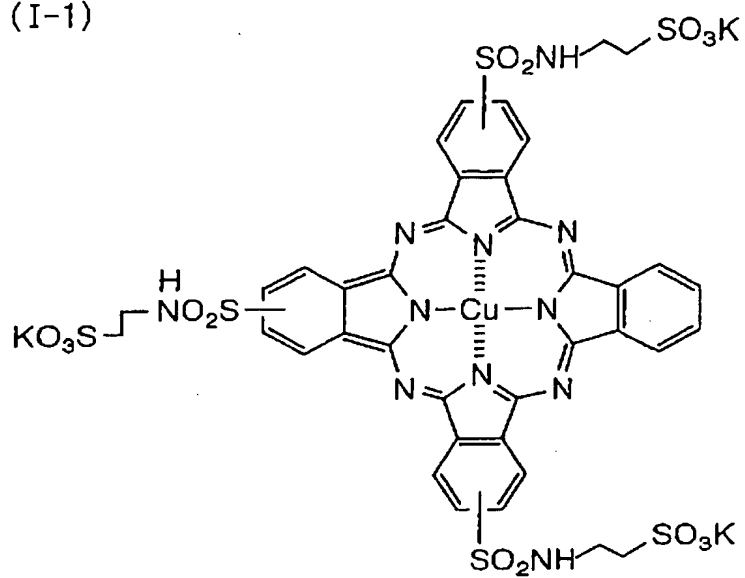
【0146】

前記一般式(2)および(3)で表されるフタロシアニン染料の具体例(一般式(2)に該当する例示化合物I-1~I-12および一般式(3)に該当する例示化合物101~190)を下記に示すが、本発明に用いられるフタロシアニン染料は、下記の例に限定されるものではない。

【0147】

【化17】

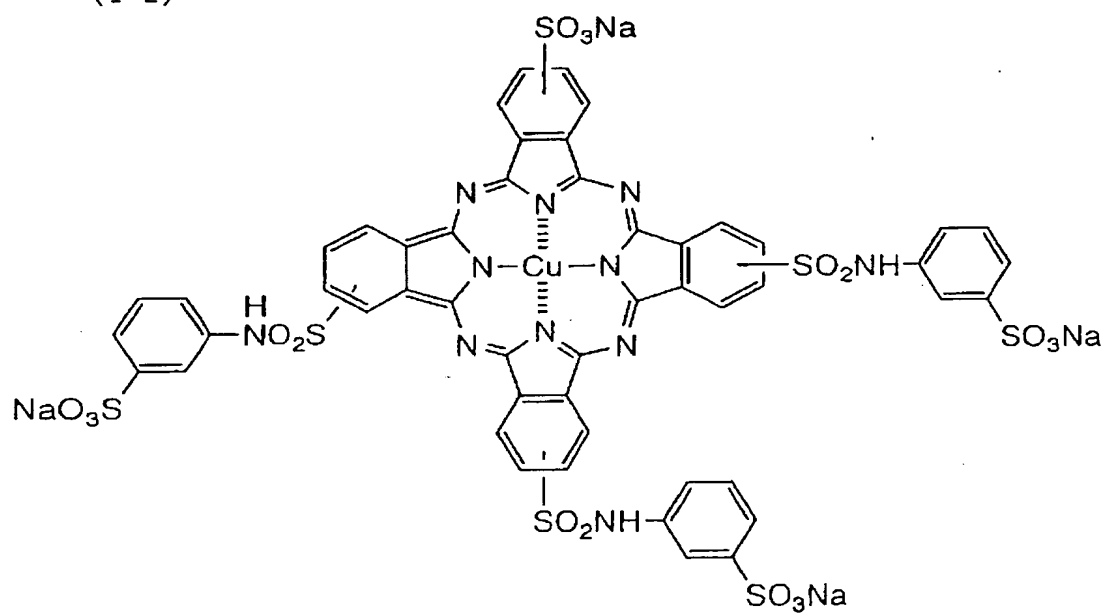
例示化合物
(I-1)



10

20

(I-2)

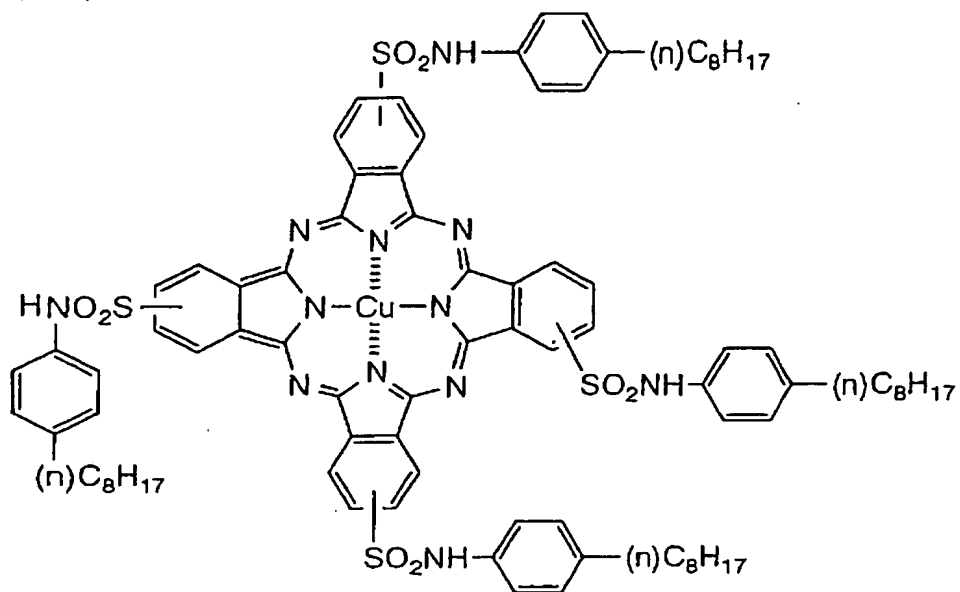


30

40

【0148】
【化18】

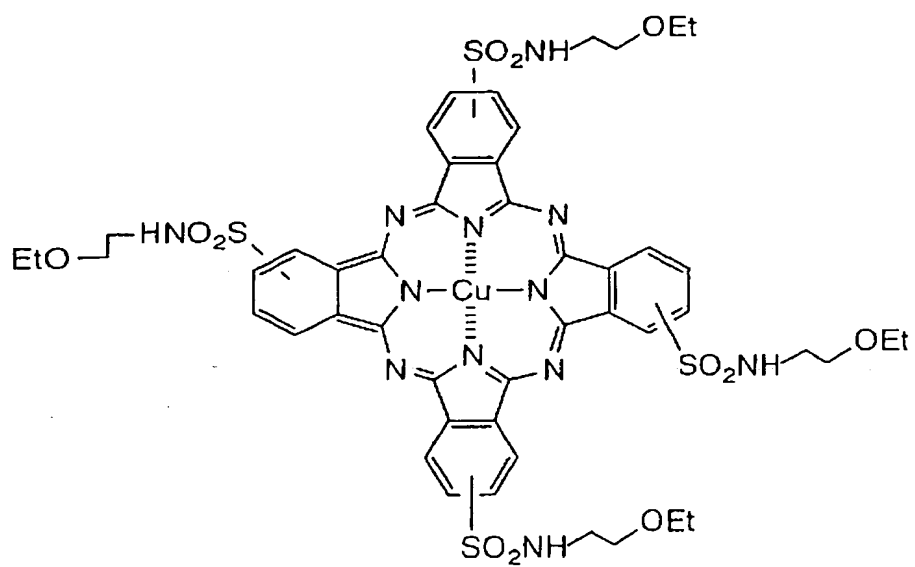
(I-3)



10

20

(I-4)



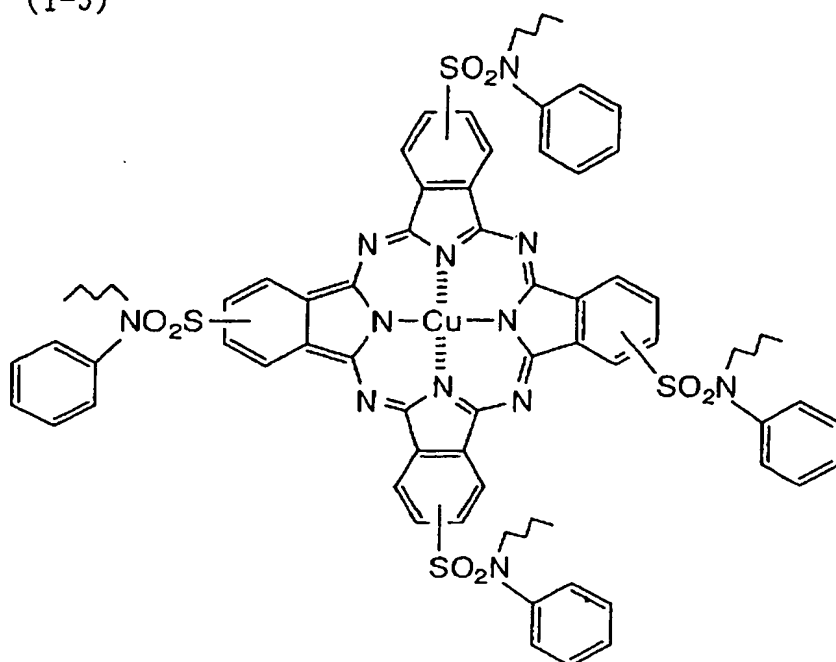
30

【0149】

【化19】

40

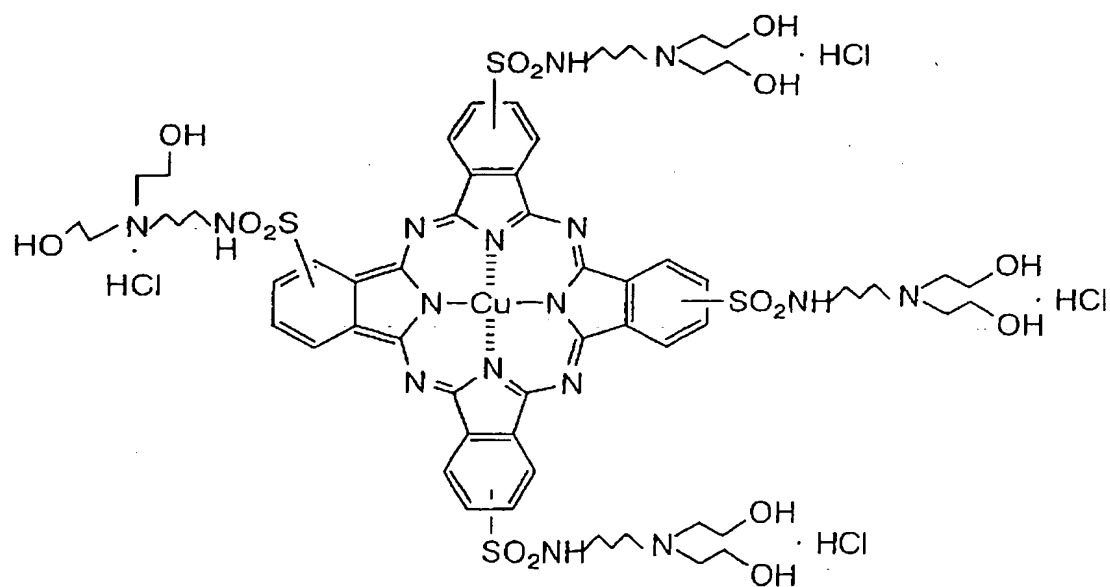
(I-5)



10

20

(I-6)

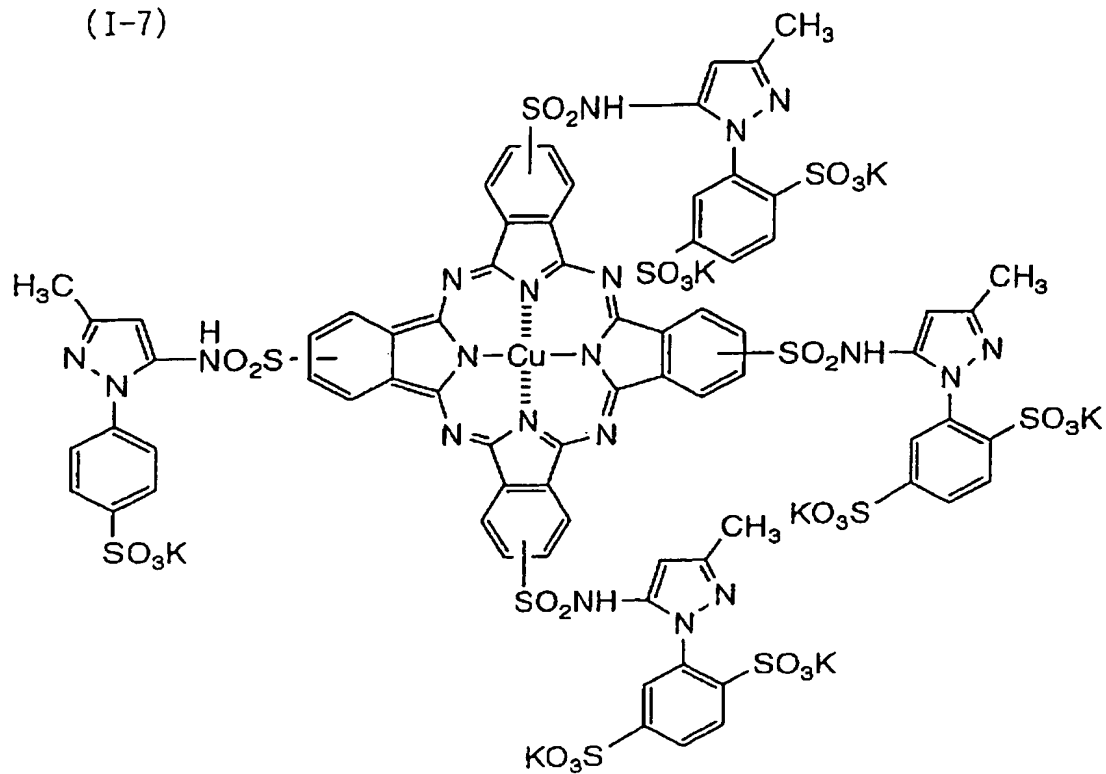


30

40

【0150】
【化20】

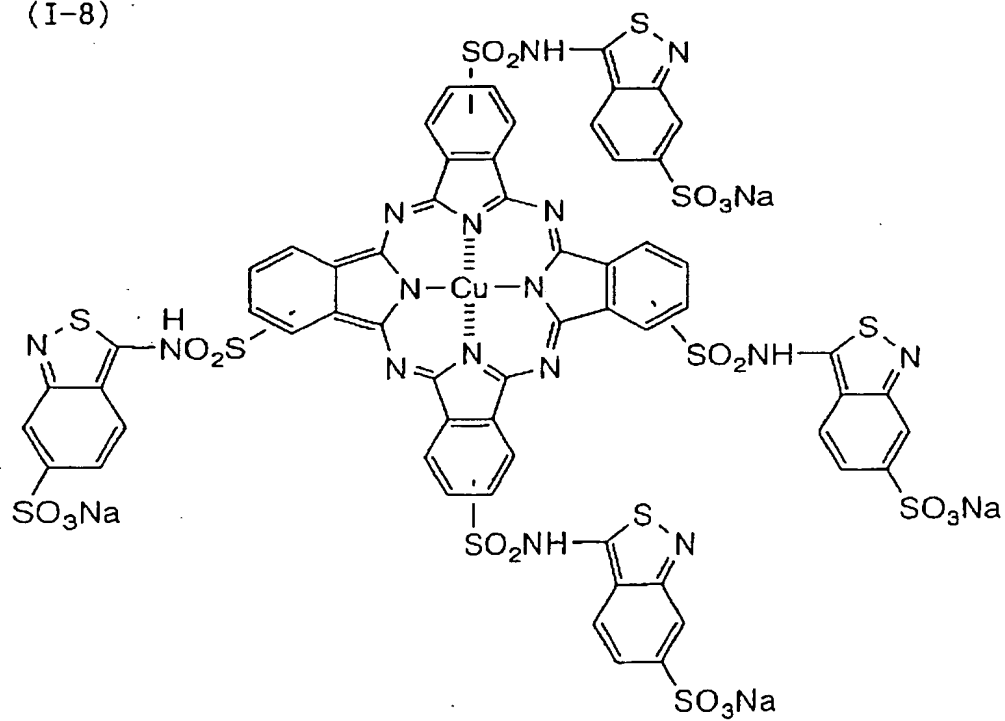
(I-7)



10

20

(I-8)

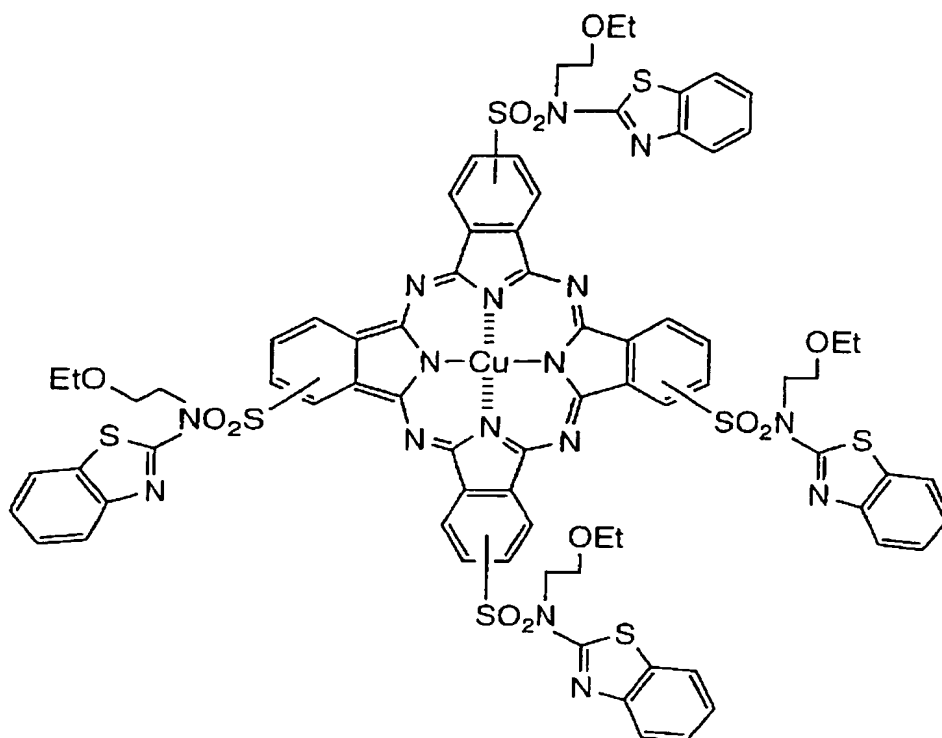


30

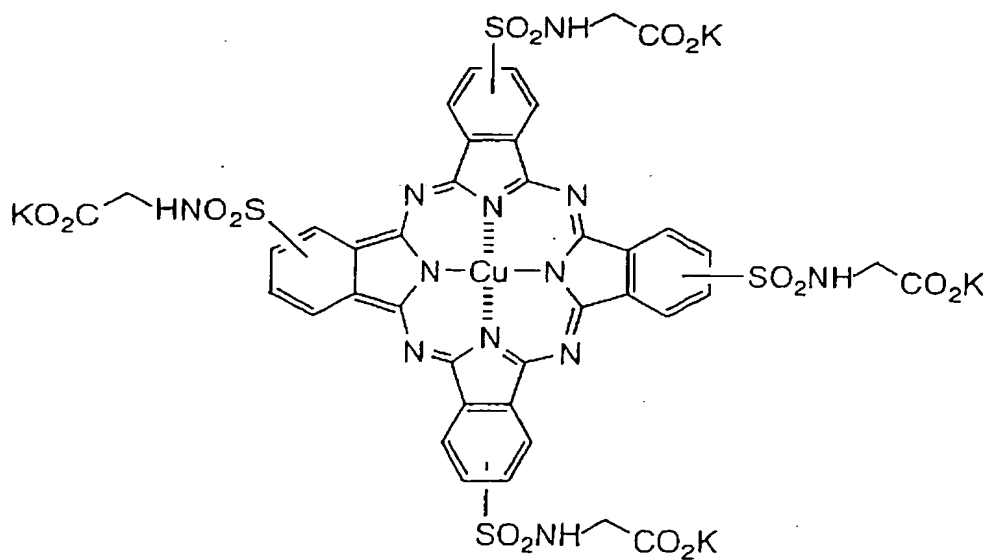
40

【0151】
【化21】

(I-9)

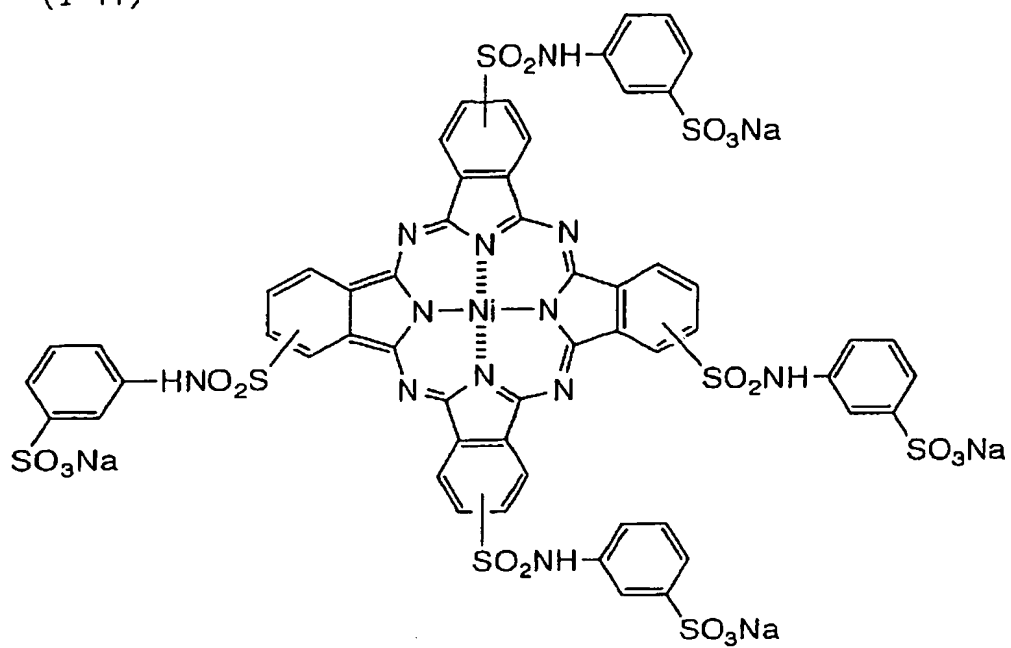


(I-10)

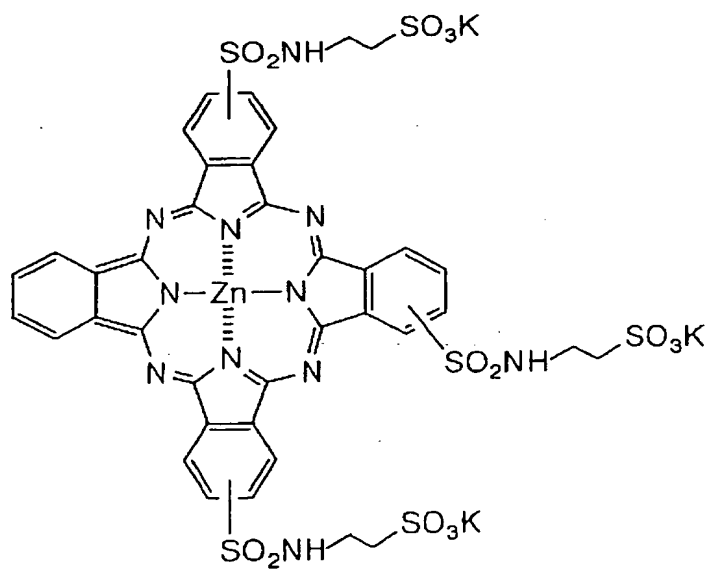


【0152】
【化22】

(I-11)

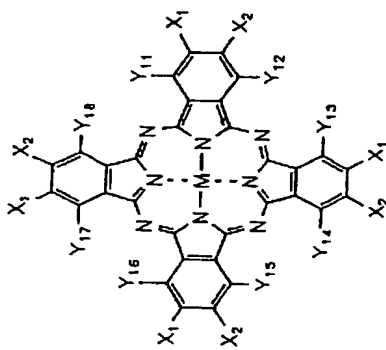


(I-12)



【 0 1 5 3 】

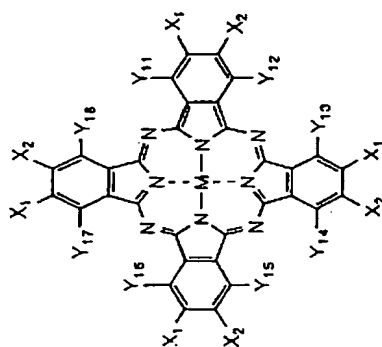
【 表 7 】



表中 (X₁, X₂), (Y₁₁, Y₁₂), (Y₁₃, Y₁₄), (Y₁₅, Y₁₆), (Y₁₇, Y₁₈), (Y₁₉, Y₂₀) の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	H	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈	Y ₁₉ , Y ₂₀
101	Cu	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ Li	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
102	Cu	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH(OH)-CO-NH-CH ₂ CH ₂ -SO ₃ Na	-H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H
103	Cu	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ NH-CH ₂ CH ₂ -SO ₃ Li	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
104	Cu	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ NH-CH ₂ CH ₂ -SO ₃ Li	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
105	Ni	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ NH-CH ₂ CH ₂ -SO ₃ Li	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
106	Cu	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ NH-CH ₂ CH ₂ -SO ₃ Li	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
107	Cu	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ NH-CH ₂ CH ₂ -SO ₃ Li	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
108	Cu	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ NH-CH ₂ CH ₂ -SO ₃ Li	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
109	Cu	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ NH-CH ₂ CH ₂ -SO ₃ Li	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
110	Cu	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ NH-CH ₂ CH ₂ -SO ₃ Li	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

【0154】
【表8】

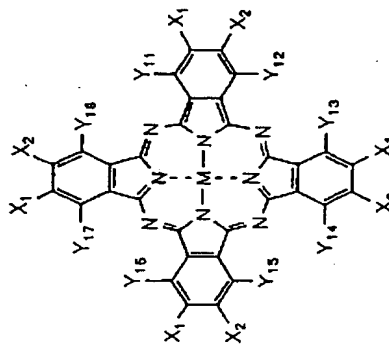


表中 (X₁, X₂), (Y₁₀, Y₁₁), (Y₁₃, Y₁₄), (Y₁₅, Y₁₆), (Y₁₇, Y₁₈) の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₀ , Y ₁₁	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
111	Cu	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ Li	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
112	Cu	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	-SO ₃ Li	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
113	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH-CH ₂ SO ₃ K OH	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
114	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH-CH ₃ OH	-SO ₃ Li	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
115	Cu	-SO ₂ NH(CH ₂) ₃ N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂ ·CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₃ ⁻	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
116	Cu	-CO-NH-CH ₂ -CH-CH ₂ SO ₃ K OH	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
117	Cu	-CO-NH-CH-CH ₂ CH ₂ SO ₃ Li COOLi	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

【0155】

【表9】

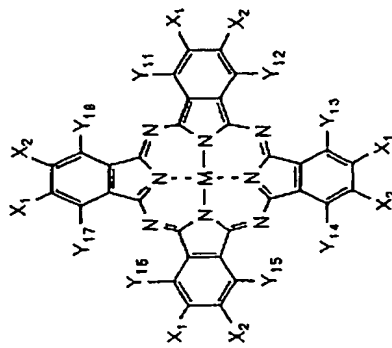


表中 (X₁, X₂), (Y₁, Y₂), (Y₃, Y₄), (Y₅, Y₆), (Y₇, Y₈), (Y₉, Y₁₀), (Y₁₁, Y₁₂), (Y₁₃, Y₁₄), (Y₁₅, Y₁₆) の各組の具体例はそれぞれ独立に異なる。

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁ , Y ₂	Y ₃ , Y ₄	Y ₅ , Y ₆	Y ₇ , Y ₈	Y ₉ , Y ₁₀	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆
118	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{Li}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
119	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
120	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}-\text{COOLi}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
121	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{NHCH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
122	Cu	$-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
123	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_{11}(\text{t})$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
124	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CHCH}_2-\text{CH}_3$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

【0156】

【表10】

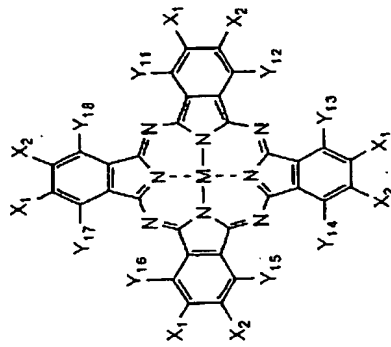


表中 (X₁, X₂), (Y₁, Y₂), (Y₃, Y₄), (Y₅, Y₆), (Y₇, Y₈), (Y₉, Y₁₀), (Y₁₁, Y₁₂) の各組の具体例はそれぞれ独立に異なるのである。

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁ , Y ₂	Y ₃ , Y ₄	Y ₅ , Y ₆	Y ₇ , Y ₈	Y ₉ , Y ₁₀	Y ₁₁ , Y ₁₂
125	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
126	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
127	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
128	Zn	$-\text{SO}_2-\overset{\text{O}-\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$	-CN	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
129	Cu	$-\text{CO}-\text{NH}-\overset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$	-H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H
130	Cu	$-\text{CO}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_9(\text{I})$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
131	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Li}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

【0157】

【表11】

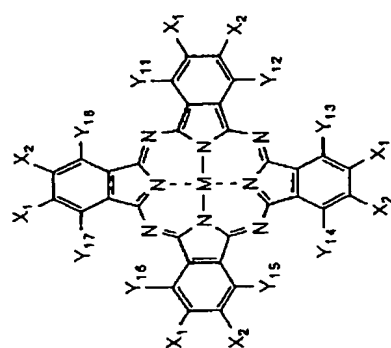


表中 (X₁, X₂), (Y₁₁, Y₁₂), (Y₁₃, Y₁₄), (Y₁₅, Y₁₆), (Y₁₇, Y₁₈) の各組の具体例はそれぞれ独立に異なるのである。

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
132	Cu	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_{13}(\text{n}) \\ \\ \text{—SO}_2\text{NH—} \end{array}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
133	Cu	$\begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{—SO}_2\text{NH—} \end{array}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
134	Cu	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{—SO}_2\text{NH—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
135	Cu	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{Na} \\ \\ \text{—SO}_2\text{—} \end{array}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
136	Cu	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_9(\text{n}) \\ \\ \text{—SO}_2\text{N—} \end{array}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

【0158】

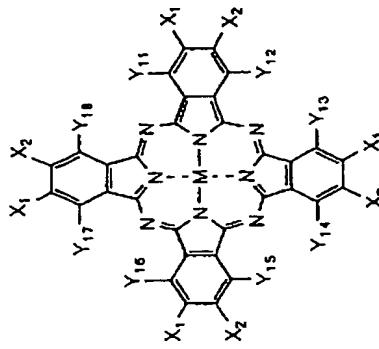
【表12】



表中 (X₁, X₂)、(Y₁₁, Y₁₂)、(Y₁₃, Y₁₄)、(Y₁₅, Y₁₆)、(Y₁₇, Y₁₈)の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
137	Cu		-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
138	Cu		-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
139	Cu		-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
140	Cu		-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

【0159】
【表13】



表中 (X₁, X₂), (Y₁₁, Y₁₂), (Y₁₃, Y₁₄), (Y₁₅, Y₁₆), (Y₁₇, Y₁₈), (Y₁₉, Y₂₀) の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈	Y ₁₉ , Y ₂₀
141	Cu	$\text{—SO}_2\text{NH—CH—CH}_2\text{—CO—N—(CH}_2\text{CH}_2\text{OH)}_2$ COONa	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
142	Cu	$\text{—SO}_2\text{NH—CH—CH}_2\text{—CO—N—(CH}_2\text{CH}_2\text{OH)}_2$ SO ₃ Li	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
143	Cu	$\text{—CO—NH—CH}_2\text{—CH—CO—NH—CH—CH}_2\text{CH}_2\text{—SO}_3\text{K}$ OH	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
144	Cu	$\text{—SO}_2\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—NH—CO—C}_6\text{H}_4\text{—CO—NH—CH—CH}_2\text{—COOLi}$ COOLi	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
145	Cu	$\text{—SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

【0160】

【表14】


N-Pc(Xp₁)_n(Xp₁)_n 表中(Xp₁)、(Xp₂)の各置換基のβ位置換基型内で導入位置の順序は順不同である。

化合物 No.	H	Xp ₁	III	Xp ₂	n
158	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$ OH $ $	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ OH $ $	1
159	Cu	$-\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ OH $ $	1
160	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COONa}$ $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COONa}$ $ $	1
161	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NHCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$ OH $ $	1
162	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	2	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	2
163	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{K}$	3	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ CH_3 $ $	1
164	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	2	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	2
165	Cu	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{K}$	3	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1
166	Cu	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COONa}$	3	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ OH $ $	1
167	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{NHCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Li}$ OH $ $	2.5	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2$	1.5
168	Cu	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$ CH_3 $ $	2	$-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2$	2
169	Cu	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ OH $ $	1
170	Cu	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOK}$	2	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOK}$ OH $ $	2

【0162】

【表16】

【表 17】 N-PC(Xp₁)_n(Xp₁)_n 表中(Xp₁)、(Xp₂)の各置換基のβ位置換基型内で導入位置の順序は順不同である。

化合物 No.	M	Xp ₁	Ⅲ	Xp ₂	n
171	Cu	-CO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ Na	3		1
172	Cu	-SO ₃ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ O-CH ₂ CH ₂ SO ₃ K	2	-CO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -COOK OH CH-CH ₂ -COOK	2
173	Cu	-SO ₂ (CH ₂) ₃ SO ₂ NHCH ₂ CHCH ₂ OH OH CH	2	-CO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ Li OH CH	2
174	Cu	-SO ₂ (CH ₂) ₃ SO ₂ NHCH ₂ -CH-CH ₂ SO ₃ K OH CH	3	-CO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -NH-CH ₂ -CH-CH ₃ OH CH	1
175	Cu	-SO ₃ (CH ₂) ₃ SO ₃ NH(CH ₂) ₃ N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	2	-CO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CO-NH-CH ₂ -COOLi CH ₂ -CH ₂ -COOLi	2
176	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -NH-CH ₂ -CH-CH ₃ OH CH	3	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -NH-CH ₂ -CH-CH ₂ CH ₂ -CH ₂ CH ₃ CH ₂ CH ₃ CH	1
177	Cu	-SO ₃ -CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃	2	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -NH-CH ₂ -CH-CH ₃ OH CH	1
178	Cu	-SO ₃ -CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OH	3	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CO ₂ -CH ₂ -CH-CH ₂ CH ₂ -CH ₂ CH ₃ CH ₂ CH ₃ CH	1
179	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ CH ₂ -CH ₂ CH ₃ CH ₂ CH ₃ CH	2	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -NH-CH ₂ -CH-CH ₃ O-CH ₃ CH	2
180	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -NH-CH ₂ -CH-CH ₃ O-CH ₃ CH	3	-SO ₃ NH-CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ NH-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OH	1
181	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CO ₂ -NH-CH-CH ₂ -CH ₃ CH ₃ CH	3	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -NH-CH-(CH ₃) ₂	1
182	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ NH-CH ₂ -CH-CH ₃ OH CH	2.5	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CO ₂ -NH-CH-CH ₂ -CH ₃ CH ₃ CH	1.5

M-Pc(Xp₁)_m(Xp₂)_n 表中(Xp₁)、(Xp₂)の各置換基のβ位置換基型内で導入位置の順序は順不同である。

化合物 No.	M	Xp ₁	m	Xp ₂	n
183	Cu	—SO ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CO ₂ —NH—CH(CH ₃)—CH ₂ —CH ₃	2	—SO ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —NH—(CH ₂) ₃ —CH ₂ —O—CH ₂ —CH ₂ —OH	2
184	Cu	—SO ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —SO ₂ —NH—CH ₂ —CH(OH)—CH ₃	3	—SO ₂ —CH ₂ —CH ₂ —O—CH ₂ —CH ₂ —O—CH ₃	1
185	Cu	—SO ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —SO ₂ —NH—CH ₂ —CH(OH)—CH ₃	3	—SO ₂ —CH ₂ —CH ₂ —O—CH ₂ —CH ₂ —O—CH ₂ —CH ₂ —O—CH ₃	1
186	Cu	—SO ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CO ₂ —NH—CH(CH ₃)—CH ₂ —CH ₃	3	—SO ₂ —CH ₂ —CH ₂ —O—CH ₂ —CH ₂ —O—CH ₂ —CH ₂ —OH	1
187	Cu	—SO ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —SO ₂ —NH—CH(CH ₃)—(CH ₂) ₂	3	—CO ₂ —CH ₂ —CH(CH ₂ CH ₃)—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃	1
188	Cu	—CO ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CO ₂ —NH—CH(CH ₃)—CH ₂ —CH ₃	3	—CO ₂ —CH ₂ —CH ₂ —O—CH ₂ —CH ₂ —O—CH ₃	1
189	Cu	—CO—NH—CH ₂ —CH ₂ —SO ₂ —NH—CH(CH ₂ CH ₃)—(CH ₂) ₂	3	—SO ₂ —NH—CH ₂ —CH(CH ₂ CH ₃)—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃	1
190	Cu	—CO—NH—CH ₂ —CH(CH ₂ CH ₃)—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃	3	—CO—NH—CH ₂ —CH ₂ —O—CH ₂ —CH ₂ —O—CH ₃	1

【0164】

なお、表7～表17のM-Pc(Xp₁)_m(Xp₂)_nで示されるフタロシアニン化合物の構造は下記の通りである

【0165】

【化23】

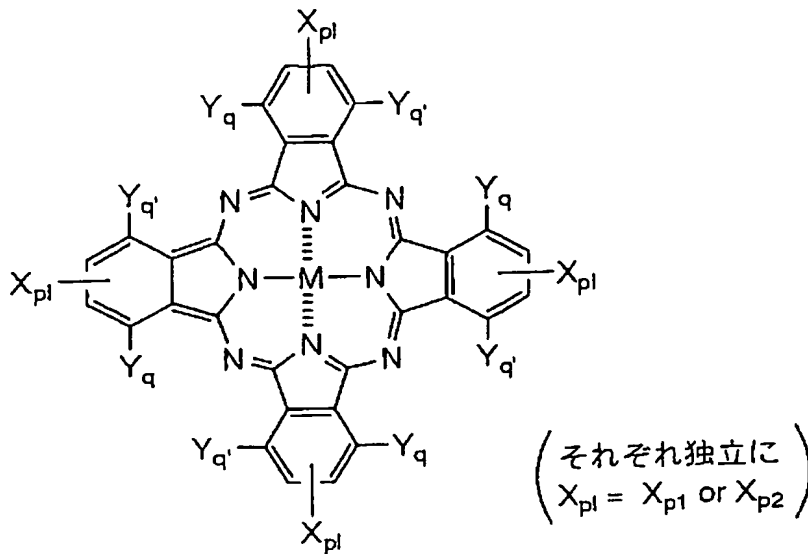
10

20

30

40

50



10

【0166】

前記一般式(2)で表されるフタロシアニン染料は、前述した特許に従って合成することが可能である。また、一般式(3)で表されるフタロシアニン染料は、前記した合成方法の他に、特開2001-226275号、同2001-96610号、同2001-47013号、同2001-193638号の各公報に記載の方法により合成することができる。また、出発物質、染料中間体および合成ルートについてはこれらに限定されるものでない。

20

【0167】

本発明のインクには、前記本発明に係る前記一般式(1)～一般式(7)のブラック染料とともにフルカラーの画像の色調と階調を整えるために、他の染料を併用してもよい。併用することができる染料の例としては以下を挙げることができる。また、以下の染料はブラックインクと組み合わせられる各色インクにも用いることができる。

30

【0168】

イエロー染料としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラゾロン類、ピリドン類、開鎖型活性メチレン化合物類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分として開鎖型活性メチレン化合物類を有するアゾメチン染料；例えばベンジリデン染料やモノメチンオキシノール染料等のようなメチン染料；例えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のようなキノン系染料などがあり、これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエローを呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

40

【0169】

マゼンタ染料としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾール類を有するアゾメチン染料；例えばアリーリデン染料、スチリル染料、メロシアニン染料、オキシノール染料のようなメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサントン染料のようなカルボニウム染料、例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドンなどのようなキノン系染料、例えば

50

ジオキサジン染料等のような縮合多環系色素等を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてマゼンタを呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

【0170】

シアン染料としては、例えばインドアニリン染料、インドフェノール染料のようなアゾメチン染料；シアニン染料、オキソノール染料、メロシアニン染料のようなポリメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサントゲン染料のようなカルボニウム染料；フタロシアニン染料；アントラキノン染料；例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料、インジゴ・チオインジゴ染料を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてシアンを呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

また、ポリアゾ染料などのブラック染料も使用することができる。

【0171】

また、直接染料、酸性染料、食用染料、塩基性染料、反応性染料等の水溶性染料を併用することもできる。なかでも好ましいものとしては、

C. I. ダイレクトレッド2、4、9、23、26、31、39、62、63、72、75、76、79、80、81、83、84、89、92、95、111、173、184、207、211、212、214、218、21、223、224、225、226、227、232、233、240、241、242、243、247

C. I. ダイレクトバイオレット7、9、47、48、51、66、90、93、94、95、98、100、101

C. I. ダイレクトイエロー8、9、11、12、27、28、29、33、35、39、41、44、50、53、58、59、68、86、87、93、95、96、98、100、106、108、109、110、130、132、142、144、161、163

C. I. ダイレクトブルー1、10、15、22、25、55、67、68、71、76、77、78、80、84、86、87、90、98、106、108、109、151、156、158、159、160、168、189、192、193、194、199、200、201、202、203、207、211、213、214、218、225、229、236、237、244、248、249、251、252、264、270、280、288、289、291

C. I. ダイレクトブラック9、17、19、22、32、51、56、62、69、77、80、91、94、97、108、112、113、114、117、118、121、122、125、132、146、154、166、168、173、199

C. I. アシッドレッド35、42、52、57、62、80、82、111、114、118、119、127、128、131、143、151、154、158、249、254、257、261、263、266、289、299、301、305、336、337、361、396、397

C. I. アシッドバイオレット5、34、43、47、48、90、103、126

C. I. アシッドイエロー17、19、23、25、39、40、42、44、49、50、61、64、76、79、110、127、135、143、151、159、169、174、190、195、196、197、199、218、219、222、227

C. I. アシッドブルー9、25、40、41、62、72、76、78、80、82、92、106、112、113、120、127、129、138、143、17

10

20

30

40

50

5、181、205、207、220、221、230、232、247、258、260、264、271、277、278、279、280、288、290、326

C. I. アシッドブラック7、24、29、48、52:1、172

C. I. リアクティブレッド3、13、17、19、21、22、23、24、29、35、37、40、41、43、45、49、55

C. I. リアクティブバイオレット1、3、4、5、6、7、8、9、16、17、22、23、24、26、27、33、34

C. I. リアクティブイエロー2、3、13、14、15、17、18、23、24、25、26、27、29、35、37、41、42

C. I. リアクティブブルー2、3、5、8、10、13、14、15、17、18、19、21、25、26、27、28、29、38

C. I. リアクティブブラック4、5、8、14、21、23、26、31、32、34

C. I. ベーシックレッド12、13、14、15、18、22、23、24、25、27、29、35、36、38、39、45、46

C. I. ベーシックバイオレット1、2、3、7、10、15、16、20、21、25、27、28、35、37、39、40、48

C. I. ベーシックイエロー1、2、4、11、13、14、15、19、21、23、24、25、28、29、32、36、39、40

C. I. ベーシックブルー1、3、5、7、9、22、26、41、45、46、47、54、57、60、62、65、66、69、71

C. I. ベーシックブラック8、等が挙げられる。

【0172】

さらに、顔料を併用することもできる。

本発明のインクに用いることのできる顔料としては、市販のものその他、各種文献に記載されている公知のものが利用できる。文献に関してはカラーインデックス (The Society of Dyers and Colourists 編)、「改訂新版顔料便覧」日本顔料技術協会編 (1989年刊)、「最新顔料応用技術」CMC出版 (1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版 (1984年刊)、W. Herbst, K.

Hunger 共著による Industrial Organic Pigments (VCH Verlagsgesellschaft, 1993年刊) 等がある。具体的には、有機顔料ではアゾ顔料 (アゾレーキ顔料、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料)、多環式顔料 (フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、インジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料等)、染付けレーキ顔料 (酸性または塩基性染料のレーキ顔料)、アジン顔料等があり、無機顔料では、黄色

顔料の C. I. Pigment Yellow 34, 37, 42, 53 など、赤系顔料の C. I. Pigment Red 101, 108 など、青系顔料の C.

I. Pigment Blue 27, 29, 17:1 など、黒系顔料の C.

I. Pigment Black 7, マグネタイトなど、白系顔料の C. I. Pigment White 4, 6, 18, 21 などを挙げる事ができる。

【0173】

画像形成用に好ましい色調を持つ顔料としては、青ないしシアン顔料ではフタロシアニン顔料、アントラキノン系のインダントロン顔料 (たとえば C. I. Pigment Blue 60 など)、染め付けレーキ顔料系のトリアリールカルボニウム顔料が好ましく、特にフタロシアニン顔料 (好ましい例としては、C. I. Pigment Blue 15:1、同15:2、同15:3、同15:4、同15:6 などの銅フタロシアニン、モノクロロないし低塩素化銅フタロシアニン、アルニウムフタロシアニンでは欧州特許 860475 号に記載の顔料、C. I. Pigment Blue 16 である無金属フタロシアニン、中心金属が Zn、Ni、Ti であるフタロシアニンなど、中でも好

10

20

30

40

50

ましいものはC. I. Pigment Blue 15:3、同15:4、アルミニウムフタロシアニン)が最も好ましい。

【0174】

赤ないし紫色の顔料では、アゾ顔料(好ましい例としては、C. I. Pigment Red 3、同5、同11、同22、同38、同48:1、同48:2、同48:3、同48:4、同49:1、同52:1、同53:1、同57:1、同63:2、同144、同146、同184)など、中でも好ましいものはC. I. Pigment Red 57:1、同146、同184)、キナクリドン系顔料(好ましい例としてはC.

I. Pigment Red 122、同192、同202、同207、同209、C. I. Pigment Violet 19、同42、なかでも好ましいものはC.

I. Pigment Red 122)、染め付けレーキ顔料系のトリアリールカルボニウム顔料(好ましい例としてはキサンテン系のC. I. Pigment Red 81:1、C. I. Pigment Violet 1、同2、同3、同27、同39)、ジオキサジン系顔料(例えばC. I. Pigment Violet 23、同37)、ジケトピロピロール系顔料(例えばC. I. Pigment Red 254)、ペリレン顔料(例えばC. I. Pigment Violet 29)、アントラキノン系顔料(例えばC. I. Pigment Violet 5:1、同31、同33)、チオインジゴ系(例えばC. I. Pigment Red 38、同88)が好ましく用いられる。

【0175】

黄色顔料としては、アゾ顔料(好ましい例としてはモノアゾ顔料系のC. I. Pigment Yellow 1, 3, 74, 98、ジスアゾ顔料系のC. I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17, 83、総合アゾ系のC. I. Pigment Yellow 93, 94, 95, 128, 155、ベンズイミダゾロン系のC. I. Pigment Yellow 120, 151, 154, 156, 180など、なかでも好ましいものはベンジジン系化合物を原料に使用したもの)、イソインドリン・イソインドリノン系顔料(好ましい例としてはC. I. Pigment Yellow 109, 110, 137, 139など)、キノフタロン顔料(好ましい例としてはC. I. Pigment Yellow 138など)、フラパントロン顔料(例えばC. I. Pigment Yellow 24など)が好ましく用いられる。

【0176】

黒顔料としては、無機顔料(好ましくは例としてはカーボンブラック、マグネタイト)やアニリンブラックを好ましいものとして挙げる事ができる。

この他、オレンジ顔料(C. I. Pigment Orange 13, 16など)や緑顔料(C. I.

Pigment Green 7など)を使用してもよい。

【0177】

本発明のインクセットに用いるインクについて上記した染料や顔料などの着色剤に係る説明以外について述べる。

【0178】

次に、本発明のインクセットに用いるインクが含有し得る界面活性剤について説明する。本発明では、インクに界面活性剤を含有させ、インクの液物性を調整することで、インクの吐出安定性を向上させ、画像の耐水性の向上や印字したインクの滲みの防止などに優れた効果を持たせることができる。

界面活性剤としては、例えばドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルオキシスルホン酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアニオン性界面活性剤、セチルピリジニウムクロライド、トリメチルセチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムクロライド等のカチオン性界面活性剤や、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンナフチルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル

10

20

30

40

50

等のノニオン性界面活性剤などが挙げられる。中でも特にノニオン系界面活性剤が好ましく使用される。

【0179】

界面活性剤の含有量はインクに対して0.001~15質量%、好ましくは0.005~10質量%、更に好ましくは0.01~5質量である。

【0180】

本発明のインクセットに用いるインクは、水性媒体中に前記の染料と界面活性剤を溶解および/または分散させることによって作製することができる。本発明における「水性媒体」とは、水又は水と少量の水混和性有機溶剤との混合物に、必要に応じて湿潤剤、安定剤、防腐剤等の添加剤を添加したものを意味する。

【0181】

本発明のインク液を調液する際には、水溶性インクの場合、まず水に溶解することが好ましい。そのあと、各種溶剤や添加物を添加し、溶解、混合して均一なインク液とする。このときの溶解方法としては、攪拌による溶解、超音波照射による溶解、振とうによる溶解等種々の方法が使用可能である。中でも特に攪拌法が好ましく使用される。攪拌を行う場合、当該分野では公知の流動攪拌や反転アジターやディゾルバを利用した剪断力を利用した攪拌など、種々の方式が利用可能である。一方では、磁気攪拌子のように、容器底面との剪断力を利用した攪拌法も好ましく利用できる。

【0182】

本発明において用いることができる水混和性有機溶剤の例には、アルコール（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール）、多価アルコール類（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキササンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール）、グリコール誘導体（例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル）、アミン（例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ポリエチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミン）およびその他の極性溶媒（例えば、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン）が挙げられる。尚、前記水混和性有機溶剤は、2種類以上を併用してもよい。

【0183】

前記染料が油溶性染料の場合は、該油溶性染料を高沸点有機溶媒中に溶解させ、水性媒体中に乳化分散させることによって調製することができる。

本発明に用いられる高沸点有機溶媒の沸点は150℃以上であるが、好ましくは170℃以上である。

例えば、フタル酸エステル類（例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス（2,4-ジ-tert-アミルフェニル）イソフタレート、ビス（1,1-ジエチル

10

20

30

40

50

プロピル) フタレート)、リン酸又はホスホンのエステル類(例えば、ジフェニルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、ジオクチルブチルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルフェニルホスフェート)、安息香酸エステル酸(例えば、2-エチルヘキシルベンゾエート、2, 4-ジクロロベンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-p-ヒドロキシベンゾエート)、アミド類(例えば、N, N-ジエチルドデカンアミド、N, N-ジエチルラウリルアミド)、アルコール類またはフェノール類(イソステアリルアルコール、2, 4-ジ-tert-アミルフェノールなど)、脂肪族エステル類(例えば、コハク酸ジブトキシエチル、コハク酸ジ-2-エチルヘキシル、テトラデカン酸2-ヘキシルデシル、クエン酸トリブチル、ジエチルアゼレート、イソステアリルラクテート、トリオクチルシトレート)、アニリン誘導体(N, N-ジブチル-2-ブトキシ-5-tert-オクチルアニリンなど)、塩素化パラフィン類(塩素含有量10%~80%のパラフィン類)、トリメシン酸エステル類(例えば、トリメシン酸トリブチル)、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレン、フェノール類(例えば、2, 4-ジ-tert-アミルフェノール、4-ドデシルオキシフェノール、4-ドデシルオキシカルボニルフェノール、4-(4-ドデシルオキシフェニルスルホニル)フェノール)、カルボン酸類(例えば、2-(2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ酪酸、2-エトキシオクタンデカン酸)、アルキルリン酸類(例えば、ジ-2(エチルヘキシル)リン酸、ジフェニルリン酸)などが挙げられる。高沸点有機溶媒は油溶性染料に対して質量比で0.01~3倍量、好ましくは0.01~1.0倍量で使用できる。高沸点溶媒が存在していると、染料やその他の不揮発性成分をインクに分散する際に、析出しにくく、インクの安定性が向上して吐出安定性もよい。

10

20

これらの高沸点有機溶媒は単独で使用しても、数種の混合〔例えばトリクレジルホスフェートとジブチルフタレート、トリオクチルホスフェートとジ(2-エチルヘキシル)セバケート、ジブチルフタレートとポリ(N-tert-ブチルアクリルアミド)〕で使用してもよい。

【0184】

本発明において用いられる高沸点有機溶媒の前記以外の化合物例及び／またはこれら高沸点有機溶媒の合成方法は例えば米国特許第2, 322, 027号、同第2, 533, 514号、同第2, 772, 163号、同第2, 835, 579号、同第3, 594, 171号、同第3, 676, 137号、同第3, 689, 271号、同第3, 700, 454号、同第3, 748, 141号、同第3, 764, 336号、同第3, 765, 897号、同第3, 912, 515号、同第3, 936, 303号、同第4, 004, 928号、同第4, 080, 209号、同第4, 127, 413号、同第4, 193, 802号、同第4, 207, 393号、同第4, 220, 711号、同第4, 239, 851号、同第4, 278, 757号、同第4, 353, 979号、同第4, 363, 873号、同第4, 430, 421号、同第4, 430, 422号、同第4, 464, 464号、同第4, 483, 918号、同第4, 540, 657号、同第4, 684, 606号、同第4, 728, 599号、同第4, 745, 049号、同第4, 935, 321号、同第5, 013, 639号、欧州特許第276, 319A号、同第286, 253A号、同第289, 820A号、同第309, 158A号、同第309, 159A号、同第309, 160A号、同第509, 311A号、同第510, 576A号、東独特許第147, 009号、同第157, 147号、同第159, 573号、同第225, 240A号、英国特許第2, 091, 124A号、特開昭48-47335号、同50-26530号、同51-25133号、同51-26036号、同51-27921号、同51-27922号、同51-149028号、同52-46816号、同53-1520号、同53-1521号、同53-15127号、同53-146622号、同54-91325号、同54-106228号、同54-118246号、同55-59464号、同56-64333号、同56-81836号、同59-204041号、同61-84641号、同62-1

30

40

50

18345号、同62-247364号、同63-167357号、同63-214744号、同63-301941号、同64-9452号、同64-9454号、同64-68745号、特開平1-101543号、同1-102454号、同2-792号、同2-4239号、同2-43541号、同4-29237号、同4-30165号、同4-232946号、同4-346338号等に記載されている。

上記高沸点有機溶媒は、油溶性染料に対し、質量比で0.01~3.0倍量、好ましくは0.01~1.0倍量で使用する。

【0185】

本発明では油溶性染料や高沸点有機溶媒は、水性媒体中に乳化分散して用いられる。乳化分散の際、乳化性の観点から場合によっては低沸点有機溶媒を用いることができる。低沸点有機溶媒としては、常圧で沸点約30℃以上150℃以下の有機溶媒である。例えばエステル類（例えばエチルアセテート、ブチルアセテート、エチルプロピオネート、 β -エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート）、アルコール類（例えばイソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、セカンダリーブチルアルコール）、ケトン類（例えばメチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン）、アミド類（例えばジメチルホルムアミド、*N*-メチルピロリドン）、エーテル類（例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン）等が好ましく用いられるが、これに限定されるものではない。

【0186】

乳化分散は、高沸点有機溶媒と場合によっては低沸点有機溶媒の混合溶媒に染料を溶かした油相を、水を主体とした水相中に分散し、油相の微小油滴を作るために行われる。この際、水相、油相のいずれか又は両方に、後述する界面活性剤、湿潤剤、染料安定化剤、乳化安定剤、防腐剤、防黴剤等の添加剤を必要に応じて添加することができる。

乳化法としては水相中に油相を添加する方法が一般的であるが、油相中に水相を滴下して行く、いわゆる転相乳化法も好ましく用いることができる。なお、本発明に用いるアゾ染料が水溶性で、添加剤が油溶性の場合にも前記乳化法を適用し得る。

【0187】

乳化分散する際には、種々の界面活性剤を用いることができる。例えば脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤が好ましい。

また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFYNOLS（Air Products & Chemicals社）も好ましく用いられる。また、*N*、*N*-ジメチル-*N*-アルキルアミンオキシドのようなアミンオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157,636号の第(37)~(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119（1989年）記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

【0188】

また、乳化直後の安定化を図る目的で、上記界面活性剤と併用して水溶性ポリマーを添加することもできる。水溶性ポリマーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドやこれらの共重合体が好ましく用いられる。また多糖類、カゼイン、ゼラチン等の天然水溶性ポリマーを用いるのも好ましい。さらに染料分散物の安定化のためには実質的に水性媒体中に溶解しないアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、ビニルエステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、オレフィン類、スチレン類、ビニルエーテル類、アクリロニトリル類の重合により得られるポリビニルやポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポ

リウレア、ポリカーボネート等も併用することができる。これらのポリマーは—SO₂—、—COO—を含有していること好ましい。これらの実質的に水性媒体中に溶解しないポリマーを併用する場合、高沸点有機溶媒の20質量%以下用いられることが好ましく、10質量%以下で用いられることがより好ましい。

【0189】

乳化分散により油溶性染料や高沸点有機溶媒を分散させて水性インクとする場合、特に重要なのはその粒子サイズのコントロールである。インクジェットにより画像を形成した際の、色純度や濃度を高めるには平均粒子サイズを小さくすることが必須である。体積平均粒径で好ましくは1 μ m以下、より好ましくは5～100 nmである。

前記分散粒子の体積平均粒径および粒度分布の測定方法には静的光散乱法、動的光散乱法、遠心沈降法のほか、実験化学講座第4版の417～418ページに記載されている方法を用いるなど、公知の方法で容易に測定することができる。

例えば、インク中の粒子濃度が0.1～1質量%になるように蒸留水で希釈して、市販の体積平均粒径測定機（例えば、マイクロトラックUPA（日機装（株）製））で容易に測定できる。更に、レーザードップラー効果を利用した動的光散乱法は、小サイズまで粒径測定が可能であり特に好ましい。

体積平均粒径とは粒子体積で重み付けした平均粒径であり、粒子の集合において、個々の粒子の直径にその粒子の体積を乗じたものの総和を粒子の総体積で割ったものである。体積平均粒径については「高分子ラテックスの化学（室井 宗一著 高分子刊行会）」の119ページに記載がある。

【0190】

また、粗大粒子の存在も印刷性能に非常に大きな影響を与えることが明らかになった。即ち、粗大粒子がヘッドのノズルを詰まらせる、あるいは詰まらないまでも汚れを形成することによってインクの不吐出や吐出のヨレを生じ、印刷性能に重大な影響を与えることが分かった。これを防止するためには、インクにした時にインク1 μ l中で5 μ m以上の粒子を10個以下、1 μ m以上の粒子を1000個以下に抑えることが重要である。

これらの粗大粒子を除去する方法としては、公知の遠心分離法、精密濾過法等を用いることができる。これらの分離手段は乳化分散直後に行ってもよいし、乳化分散物に湿潤剤や界面活性剤等の各種添加剤を加えた後、インクカートリッジに充填する直前でもよい。

平均粒子サイズを小さくし、且つ粗大粒子を無くす有効な手段として、機械的な乳化装置を用いることができる。

【0191】

乳化装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、コロイドミル等のミル方式、超音波方式など公知の装置を用いることができるが、高圧ホモジナイザーの使用は特に好ましいものである。

高圧ホモジナイザーは、US-4533254号、特開平6-47264号等に詳細な機構が記載されているが、市販の装置としては、ゴーリンホモジナイザー（A. P. V. GAULIN INC.）、マイクロフルイダイザー（MICROFLUIDEX INC.）、アルティマイザー（株式会社スギノマシン）等がある。

また、近年になってUS-5720551号に記載されているような、超高压ジェット流内で微粒子化する機構を備えた高圧ホモジナイザーは本発明の乳化分散に特に有効である。この超高压ジェット流を用いた乳化装置の例として、DeBEE 2000（BEE INTERNATIONAL LTD.）があげられる。

【0192】

高圧乳化分散装置で乳化する際の圧力は50 MPa以上であり、好ましくは60 MPa以上、更に好ましくは180 MPa以上である。

例えば、攪拌乳化機で乳化した後、高圧ホモジナイザーを通す等の方法で2種以上の乳化装置を併用するのは特に好ましい方法である。また、一度これらの乳化装置で乳化分散した後、湿潤剤や界面活性剤等の添加剤を添加した後、カートリッジにインクを充填する間に再度高圧ホモジナイザーを通過させる方法も好ましい方法である。

高沸点有機溶媒に加えて低沸点有機溶媒を含む場合、乳化物の安定性及び安全衛生上の観点から低沸点溶媒を除去するのが好ましい。低沸点溶媒を除去する方法は溶媒の種類に応じて各種の公知の方法を用いることができる。即ち、蒸発法、真空蒸発法、限外濾過法等である。この低沸点有機溶剤の除去工程は乳化直後、できるだけ速やかに行うのが好ましい。

【0193】

なお、インクジェット用インクの調製方法については、特開平5-148436号、同5-295312号、同7-97541号、同7-82515号、同7-118584号の各公報に詳細が記載されていて、本発明に係るインクジェット用インクセットに用いるインクの調製にも利用できる。

【0194】

本発明のインクセットに用いるインクジェット記録用インクには、インクの噴射口での乾燥による目詰まりを防止するための乾燥防止剤、インクを紙によりよく浸透させるための浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、分散剤、分散安定剤、防黴剤、防錆剤、pH調整剤、消泡剤、キレート剤等の添加剤を適宜選択して適量使用することができる。

【0195】

乾燥防止剤としては水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチルー1, 3-プロパンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチルー2-ピロリドン、1, 3-ジメチルー2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらのうちグリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。また上記の乾燥防止剤は単独で用いてもよいし2種以上併用してもよい。これらの乾燥防止剤はインク中に10～50質量%含有することが好ましい。

【0196】

浸透促進剤としてはエタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテル、1, 2-ヘキサジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等を用いることができる。これらはインク中に10～30質量%含有すれば十分な効果があり、印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）を起こさない添加量の範囲で使用するのが好ましい。

【0197】

本発明に係るインクセット用インクの画像の保存性を向上させるために使用される紫外線吸収剤としては特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンゾオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

【0198】

画像の保存性を向上させるために使用される酸化防止剤としては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としてはヒドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコシアニリン類、複素環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。より具体的にはリサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのIないしJ項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や特開昭62-215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

【0199】

インクに使用される防黴剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンおよびその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02～5.00質量%使用するのが好ましい。

尚、これらの詳細については「防菌防黴剤事典」（日本防菌防黴学会事典編集委員会編）等に記載されている。

また、防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライト、ベンゾトリアゾール等が挙げられる。これらは、

【0200】

本発明のインクセット用インクに加えられるpH調整剤はpH調節、分散安定性付与などの点で好適に使用できるものであって、25℃でのインクのpHが4～11に調整されていることが好ましい。pHが4未満である場合は染料の溶解性が低下してノズルが詰まりやすく、11を超えると耐水性が劣化する傾向がある。pH調整剤としては、塩基性のものとして有機塩基、無機アルカリ等が、酸性のものとして有機酸、無機酸等が挙げられる。

塩基性化合物としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸1水素ナトリウムなどの無機化合物やアンモニア水、メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、ピペリジン、ジアザビシクロオクタン、ジアザビシクロウンデセン、ピリジン、キノリン、ピコリン、ルチジン、コリジン等の有機塩基を使用することも可能である。

酸性化合物としては、塩酸、硫酸、リン酸、ホウ酸、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウム、リン酸2水素カリウム、リン酸2水素ナトリウム等の無機化合物や、酢酸、酒石酸、安息香酸、トリフルオロ酢酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、サッカリン酸、フタル酸、ピコリン酸、キノリン酸等の有機化合物を使用することもできる。

【0201】

インクセットの各構成インクは、伝導度が0.01～10S/mの範囲であることが好ましい。中でも好ましい範囲は伝導度が0.05～5S/mの範囲が好ましい。

伝導度の測定方法は、市販の飽和塩化カリウムを用いた電極法により測定可能である。

伝導度は主に水系溶液中のイオン濃度によってコントロール可能である。塩濃度が高い場合、限外濾過膜などを用いて脱塩することができる。また、塩等を加えて伝導度調節する場合、種々の有機物塩や無機物塩を添加することにより調節することができる。

無機物塩としては、ハロゲン化物カリウム、ハロゲン化物ナトリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸1水素ナトリウム

、ホウ酸、リン酸2水素カリウム、リン酸2水素ナトリウム等の無機化合物や、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酒石酸カリウム、酒石酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、p-トルエンスルホン酸ナトリウム、サッカリン酸カリウム、フタル酸カリウム、ピコリン酸ナトリウム等の有機化合物を使用することもできる。

また、後述される水性媒体の成分を選定することによっても伝導度を調整し得る。

【0202】

本発明のインク粘度は、25℃において1~20mPa・sである。更に好ましくは2~15mPa・sであり、特に好ましくは2~10mPa・sである。30mPa・sを超えると記録画像の定着速度が遅くなり、吐出性能も低下する。1mPa・s未満では、記録画像がにじむために品位が低下する。

10

粘度の調製はインク溶剤の添加量で任意に調製可能である。インク溶剤として例えば、グリセリン、ジエチレングリコール、トリエタノールアミン、2-ピロリドン、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどがある。

また、粘度調整剤を使用してもよい。粘度調整剤としては、例えば、セルロース類、ポリビニルアルコールなどの水溶性ポリマーやノニオン系界面活性剤等が挙げられる。更に詳しくは、「粘度調製技術」（技術情報協会、1999年）第9章、及び「インクジェットプリンタ用ケミカルズ（98増補）—材料の開発動向・展望調査—」（シーエムシー、1997年）162~174頁に記載されている。

【0203】

20

液体の粘度測定法はJISのZ8803に詳細に記載されているが、市販品の粘度計にて簡便に測定することができる。例えば、回転式では東京計器のB型粘度計、E型粘度計がある。本発明では山一電機の振動式VM-100A-L型により25℃にて測定した。粘度の単位はパスカル秒(Pa・s)であるが、通常はミリパスカル秒(mPa・s)を用いる。

【0204】

本発明で用いるインクの表面張力は動的・静的表面張力のいずれも、25℃において20~50mN/m以下であることが好ましく、20~40mN/m以下であることが更に好ましい。表面張力が50mN/mを超えると吐出安定性、混色時のにじみ、ひげ等印字品質が著しく低下する。また、インクの表面張力を20mN/m以下にすると吐出時、ハード表面へのインクの付着等により印字不良となる場合がある。

30

表面張力を調整する目的で、カチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤を添加することができる。界面活性剤は、インクジェット用インクに対して0.01~20質量%の範囲で用いられることが好ましく、0.1~10質量%の範囲で用いられることがさらに好ましい。また、界面活性剤は2種以上を併用することができる。

【0205】

静的表面張力測定法としては、毛細管上昇法、滴下法、吊環法等が知られているが、本発明においては、静的表面張力測定法として、垂直板法を用いている。

ガラスまたは白金の薄い板を液体中に一部分浸して垂直に吊ると、液体と板との接する長さに沿って液体の表面張力が下向きに働く。この力を上向きの力で釣り合わせて表面張力を測定することが出来る。

40

【0206】

また、動的表面張力測定法としては、例えば、「新実験化学講座、第18巻、界面とコロイド」[(株)丸善、p.69~90(1977)]に記載されるように、振動ジェット法、メニスカス落下法、最大泡圧法などが知られており、さらに、特開平3-2064号公報に記載されるような液膜破壊法が知られているが、本発明においては、動的表面張力測定法として、バブルプレッシャー差圧法を用いている。以下、その測定原理と方法について説明する。

【0207】

攪拌して均一となった溶液中で気泡を生成すると、新たな気-液界面が生成され、溶液中

50

の界面活性剤分子が水の表面に一定速度で集まってくる。バブルレート（気泡の生成速度）を変化させたとき、生成速度が遅くなれば、より多くの界面活性剤分子が泡の表面に集まってくるため、泡がはじける直前の最大泡圧が小さくなり、バブルレートに対する最大泡圧（表面張力）が検出出来る。好ましい動的表面張力測定としては、大小二本のプローブを用いて溶液中で気泡を生成させ、二本のプローブの最大泡圧状態での差圧を測定し、動的表面張力を算出する方法を挙げることができる。

【0208】

本発明のインク中における不揮発性成分は、インクの全量の10～70質量%であることがインクの吐出安定性やプリント画質、画像の各種堅牢性や印字後の画像の滲みと印字後の画像の滲みの低減の点で好ましく、20～60質量%であることがインクの吐出安定性や印字後の画像の滲みの低減の点でさらに好ましい。

ここで、不揮発性成分とは、1気圧のもとでの沸点が150℃以上の液体や固体成分、高分子量成分を意味する。インクジェット用インクの不揮発性成分は、染料、高沸点溶媒、必要により添加されるポリマーラテックス、界面活性剤、染料安定化剤、防黴剤、緩衝剤などであり、これら不揮発性成分の多くは、染料安定化剤以外ではインクの分散安定性を低下させ、また印字後にもインクジェット受像紙上に存在するため、受像紙での染料の会合による安定化を阻害し、画像部の各種堅牢性や高湿度条件下での画像の滲みを悪化させる性質を有している。

【0209】

本発明においては高分子量化合物を含有することも可能である。ここで高分子量化合物とは、インク中に含まれている数平均分子量が5000以上のすべての高分子化合物を指す。これらの高分子化合物としては水性媒体中に実質的に溶解する水溶性高分子化合物や、ポリマーラテックス、ポリマーエマルジョンなどの水分散性高分子化合物、さらには補助溶剤として使用する多価アルコールに溶解するアルコール可溶性高分子化合物などが挙げられるが、実質的にインク液中に均一に溶解又は分散するものであれば、いずれも本発明における高分子量化合物に含まれる。

【0210】

水溶性高分子化合物の具体例としては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイドなどのポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、多糖類、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチンなどの天然水溶性高分子、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドやこれらの共重合体などの水性アクリル樹脂、水性アルキッド樹脂、分子内に $-SO_3^-$ 、 $-COO^-$ 基を有して実質的に水性媒体中に溶解する水溶性高分子化合物が挙げられる。

また、ポリマーラテックスとしては、スチレンーブタジエンラテックス、スチレンーアクリルラテックスやポリウレタンラテックスなどが挙げられる。さらに、ポリマーエマルジョンとしては、アクリルエマルジョンなどが挙げられる。

これらの水溶性高分子化合物は単独でも2種以上併用して用いることもできる。

【0211】

水溶性高分子化合物は、すでに述べたように粘度調整剤として、吐出特性の良好な粘度領域にインクの粘度を調節するために使用されるが、その添加量が多いとインクの粘度が高くなってインク液の吐出安定性が低下し、インクが経時したときに沈殿物によってノズルがつまり易くなる。

粘度調整剤の高分子化合物の添加量は、添加する化合物の分子量にもよるが（高分子量のものほど添加量は少なくて済む）、インク全量に対して添加量を0～5質量%、好ましくは0～3質量%、より好ましくは0～1質量%である。

本発明では前記した界面活性剤とは別に表面張力調整剤として、ノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。例えばアニオン系界面活性剤としては脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン

酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等を挙げることができ、ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等を挙げることができる。アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤である SURFYNOLS (Air Products & Chemicals 社) も好ましく用いられる。また、N, N-ジメチル-N-アルキルアミノオキシドのようなアミノオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157, 636号の第(37)～(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119 (1989年) 記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

10

本発明のインクの表面張力は、これらを使用してあるいは使用しないで20～60 mN/mが好ましい。さらに25～45 mN/mが好ましい。

【0212】

また本発明では分散剤、分散安定剤として上述のカチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤、消泡剤としてフッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

【0213】

本発明が適用されるインクジェット記録に用いられる記録紙及び記録フィルムについて説明する。記録紙及び記録フィルムにおける支持体はLBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなり、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。支持体としては、これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシート of のいずれであってもよく、支持体の厚みは10～250 μm 、坪量は10～250 g/m^2 が望ましい。

20

支持体にそのまま受像層及びバックコート層を設けて本発明のインクの受像材料としてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、受像層及びバックコート層を設けて受像材料としてもよい。さらに支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。

30

支持体としては、両面をポリオレフィン (例、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリブテンおよびそれらのコポリマー) やポリエチレンテレフタレートでラミネートした紙およびプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィン中に、白色顔料 (例、酸化チタン、酸化亜鉛) または色味付け染料 (例、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム) を添加することが好ましい。

【0214】

支持体上に設けられる受像層には、多孔質材料や水性バインダーが含有される。また、受像層には顔料を含むのが好ましく、顔料としては、白色顔料が好ましい。白色顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機白色顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。特に好ましくは、多孔性の白色無機顔料がよく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。合成非晶質シリカは、乾式製造法 (気相法) によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能である。

40

【0215】

上記顔料を受像層に含有する記録紙としては、具体的には、特開平10-81064号、

50

同10-119423、同10-157277、同10-217601、同11-348409、特開2001-138621、同2000-43401、同2000-211235、同2000-309157、同2001-96897、同2001-138627、特開平11-91242、同8-2087、同8-2090、同8-2091、同8-2093、同8-174992、同11-192777、特開2001-301314などに開示されたものを用いることができる。

【0216】

受像層に含有される水性バインダーとしては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは単独または2種以上併用して用いることができる。本発明においては、これらの中でも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で好適である。

【0217】

受像層は、顔料及び水性バインダーの他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、耐ガス性向上剤、界面活性剤、硬膜剤その他の添加剤を含有することができる。

【0218】

受像層中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。

ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212～215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

【0219】

耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体、カチオンポリアクリルアミド等が挙げられる。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層の全固形分に対して1～15質量%が好ましく、特に3～10質量%であることが好ましい。

【0220】

耐光性向上剤、耐ガス性向上剤としては、フェノール化合物、ヒンダードフェノール化合物、チオエーテル化合物、チオ尿素化合物、チオシアン酸化合物、アミン化合物、ヒンダードアミン化合物、TEMPO化合物、ヒドラジン化合物、ヒドラジド化合物、アミジン化合物、ビニル基含有化合物、エステル化合物、アミド化合物、エーテル化合物、アルコール化合物、スルフィン酸化合物、糖類、水溶性還元性化合物、有機酸、無機酸、ヒドロキシ基含有有機酸、ベンゾトリアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、トリアジン化合物、ヘテロ環化合物、水溶性金属塩、有機金属化合物、金属錯体等があげられる。

これらの具体的な化合物例としては、特開平10-182621号、特開2001-260519号、特開2000-260519号、特公平4-34953号、特公平4-34513号、特公平4-34512号、特開平11-170686号、特開昭60-671

90号、特開平7-276808号、特開2000-94829号、特表平8-512258号、特開平11-321090号等に記載のものがあげられる。

【0221】

界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。

界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例、フッ素油）および固体状フッ素化合物樹脂（例、四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号（第8～17欄）、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。

【0222】

硬膜剤としては特開平1-161236号公報の222頁、特開平9-263036号、特開平10-119423号、特開2001-310547号に記載されている材料などを用いることが出来る。

【0223】

その他の受像層に添加される添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。尚、インク受容層は1層でも2層でもよい。

【0224】

記録紙及び記録フィルムには、バックコート層を設けることもでき、この層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性バインダー、その他の成分が挙げられる。

バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、珪藻土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0225】

バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

【0226】

インクジェット記録紙及び記録フィルムの構成層（バック層を含む）には、ポリマー微粒子分散物を添加してもよい。ポリマー微粒子分散物は、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマー微粒子分散物については、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマー微粒子分散物を媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマー微粒子分散物をバック層に添加しても、カールを防止できる。

【0227】

本発明のインクセットを適用するインクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、 piezo素子の振動圧力を利

用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット（バブルジェット）方式等に用いられる。

インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

【0228】

本発明のインクジェット記録用インクは、インクジェット記録以外の用途に使用することもできる。例えば、ディスプレイ画像用材料、室内装飾材料の画像形成材料および屋外装飾材料の画像形成材料などに使用が可能である。

【0229】

ディスプレイ画像用材料としては、ポスター、壁紙、装飾小物（置物や人形など）、商業宣伝用チラシ、包装紙、ラッピング材料、紙袋、ビニール袋、パッケージ材料、看板、交通機関（自動車、バス、電車など）の側面に描画や添付した画像、ロゴ入りの洋服、等各種の物を指す。本発明の染料をディスプレイ画像の形成材料とする場合、その画像とは狭義の画像の他、抽象的なデザイン、文字、幾何学的なパターンなど、人間が認知可能な染料によるパターンをすべて含む。

【0230】

室内装飾材料としては、壁紙、装飾小物（置物や人形など）、照明器具の部材、家具の部材、床や天井のデザイン部材等各種の物を指す。本発明の染料を画像形成材料とする場合、その画像とは狭義の画像の他、抽象的なデザイン、文字、幾何学的なパターンなど、人間が認知可能な染料によるパターンをすべて含む。

【0231】

屋外装飾材料としては、壁材、ルーフィング材、看板、ガーデニング材料屋外装飾小物（置物や人形など）、屋外照明器具の部材等各種の物を指す。本発明の染料を画像形成材料とする場合、その画像とは狭義の画像ののみならず、抽象的なデザイン、文字、幾何学的なパターンなど、人間が認知可能な染料によるパターンをすべて含む。

【0232】

以上のような用途において、パターンが形成されるメディアとしては、紙、繊維、布（不織布も含む）、プラスチック、金属、セラミックス等種々の物を挙げることができる。染色形態としては、媒染、捺染、もしくは反応性基を導入した反応性染料の形で色素を固定化することもできる。この中で、好ましくは媒染形態で染色されることが好ましい。

【0233】

インクの製造において、染料などの添加物の溶解工程等に音波振動を加えることもできる。

音波振動とは、インクが記録ヘッドで加えられる圧力によって気泡を発生することを防止するため、記録ヘッドで受けるエネルギーと同等かそれ以上の音波エネルギーを予めインクの製造工程に加えて気泡を除去しておくものである。

音波振動は、通常、振動数20kHz以上、好ましくは40kHz以上、より好ましくは50kHzの超音波である。また音波振動により液に加えられるエネルギーは、通常、 $2 \times 10^7 \text{ J/m}^3$ 以上、好ましくは $5 \times 10^7 \text{ J/m}^3$ 以上、より好ましくは $1 \times 10^8 \text{ J/m}^3$ 以上である。また、音波振動の付与時間としては、通常、10分～1時間程度である。

【0234】

音波振動を加える工程は、染料を媒体に投入以降であれば何時行っても効果を示す。完成後のインクを一旦保存した後に音波振動を加えても効果を示す。しかし、染料を媒体中に溶解及び／又は分散する際に音波振動を付加することが、気泡除去の効果がより大きく、尚且つ音波振動により色素の媒体への溶解及び／又は分散が促進されるので好ましい。即ち、上記少なくとも音波振動を加える工程は、染料を媒体中に溶解及び／又は分散する

工程中でもその工程後であってもいずれの場合にも行うことができる。換言すれば、上記少なくとも音波振動を加える工程は、インク調製後に製品となるまでの間に任意に1回以上行うことができる。

【0235】

実施の形態としては媒体中に溶解及び／又は分散する工程は、前記染料を全媒体の一部分の媒体に溶解する工程と、残余の媒体を混合する工程とを有することが好ましく、上記少なくともいずれかの工程に音波振動を加えることが好ましく、染料を全媒体の一部分の媒体に溶解する工程に少なくとも音波振動を加えることが更に好ましい。

上記残余の溶媒を混合する工程は、単独工程でも複数工程でもよい。

また、本発明によるインク製造に加熱脱気あるいは減圧脱気を併用することは、インク中の気泡除去の効果を上げるので好ましい。加熱脱気工程あるいは減圧脱気工程は、残余の媒体を混合する工程と同時にまたはその後に実施することが好ましい。

音波振動を加える工程における、音波振動発生手段としては、超音波分散機等の公知の装置が挙げられる。

【0236】

本発明のインクを作製する際には、さらに調液した後に行われる、濾過により固形分であるゴミを除く工程が重要である。この作業には濾過フィルターを使用するが、このときの濾過フィルターとは、有効径が $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 以下 $0.05\mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 以下 $0.25\mu\text{m}$ 以上のフィルターを用いる。フィルターの材質としては種々のものが使用できるが、特に水溶性染料のインクの場合には、水系の溶媒用に作製されたフィルターを用いるのが好ましい。中でも特にゴミの出にくい、ポリマー材料で作製されたフィルターを用いるのが好ましい。濾過法としては送液によりフィルターを通過させてもよいし、加圧濾過、減圧濾過のいずれの方法も利用可能である。

【0237】

この濾過後には溶液中に空気を取り込むことが多い。この空気に起因する泡もインクジェット記録において画像の乱れの原因となることが多いため、前述の脱泡工程を別途設けることが好ましい。脱泡の方法としては、濾過後の溶液を静置してもよいし、市販の装置などを用いた超音波脱泡や減圧脱泡等種々の方法が利用可能である。超音波による脱泡の場合は、好ましくは30秒～2時間、より好ましくは5分～1時間程度脱泡操作を行うとよい。

これらの作業は、作業時におけるゴミの混入を防ぐため、クリーンルームもしくはクリーンベンチなどのスペースを利用して行うことが好ましい。本発明では特にクリーン度としてクラス1000以下のスペースにおいてこの作業を行うことが好ましい。ここで「クリーン度」とは、ダストカウンターにより測定される値を指す。

【0238】

本発明におけるインクの記録材料上への打滴体積は 0.1pl 以上 100pl 以下である。打滴体積の好ましい範囲は 0.5pl 以上 50pl 以下であり、特に好ましい範囲は 2pl 以上 50pl 以下である。

【0239】

本発明では、インクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式、例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、 piezo素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット（バブルジェット）方式等に用いられる。

インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。インクの打滴体積の制御は主にプリントヘッドにより行われる。

【0240】

例えばサーマルインクジェット方式の場合、プリントヘッドの構造で打滴体積を制御することが可能である。すなわち、インク室、加熱部、ノズルの大きさを変えることにより、所望のサイズで打滴することができる。またサーマルインクジェット方式であっても、加熱部やノズルの大きさが異なる複数のプリントヘッドを持たせることで、複数サイズの打滴を実現することも可能である。

ピエゾ素子を用いたドロップオンデマンド方式の場合、サーマルインクジェット方式と同様にプリントヘッドの構造上打滴体積を変えることも可能であるが、後述するようにピエゾ素子を駆動する駆動信号の波形を制御することにより、同じ構造のプリントヘッドで複数のサイズの打滴を行うことができる。

【0241】

本発明においてインクを、記録材料へ打滴するときの吐出周波数は1 KHz以上である。写真のように、高画質の画像を記録するためには、小さいインク滴で鮮鋭度の高い画像を再現するため、打滴密度を600 dpi（1インチあたりのドット数）以上とする必要がある。

一方、インクを複数のノズルを有するヘッドで打滴するにあたり、記録紙とヘッドが互いに直交する方向に移動して記録するタイプでは同時に駆動できるヘッドの数は数十から200程度であり、ラインヘッドと呼ばれるヘッドが固定されたタイプでも数百であるという制約がある。これは駆動電力に制約があることや、ヘッドでの発熱が画像に影響を及ぼすため、多数のヘッドノズルを同時に駆動できないためである。

【0242】

ここで駆動周波数を高くすることにより、記録速度を上げることが可能である。打滴周波数を制御するには、サーマルインクジェット方式の場合、ヘッドを加熱するヘッド駆動信号の周波数を制御することで可能である。

ピエゾ方式の場合、ピエゾを駆動する信号の周波数を制御することで可能である。

ピエゾヘッドの駆動に関して説明する。プリントすべき画像信号はプリンタ制御部により、打滴サイズ、打滴速度、打滴周波数が決定され、プリントヘッドを駆動する信号が作成される。駆動信号はプリントヘッドに供給される。打滴サイズ、打滴速度、打滴周波数は、ピエゾを駆動する信号により制御される。ここで打滴サイズと打滴速度は駆動波形の形状と振幅で決定され、周波数は信号の繰返し周期で決定される。

この打滴周波数を10 KHzに設定すると、100マイクロ秒ごとにヘッドは駆動され、400マイクロ秒で1ラインの記録が終了する。記録紙の移動速度を400マイクロ秒に1/600インチすなわち約42ミクロン移動するように設定することにより、1.2秒に1枚の速度でプリントすることが出来る。

【0243】

本発明の実施の際に用いる印刷装置の構成、プリンタの構成に関しては、たとえば特開平11-170527に開示されるような様態が好適である。また、インクカートリッジに関しては、たとえば特開平5-229133に開示されるものが好適である。吸引およびその際に印字ヘッド28を覆うキャップ等の構成に関しては、たとえば特開平7-276671に開示されるものが好適である。また、ヘッド近傍には特開平9-277552に開示されるような気泡を排除するためのフィルタを備えることが好適である。

また、ノズルの表面は特願2001-016738に記載されるような撥水处理を施すことが好適である。用途としては、コンピュータと接続されるプリンタであってもよいし、写真をプリントすることに特化した装置であってもよい。

【0244】

また、ノズルの表面は特願2001-016738に記載されるような撥水处理を施すことが好適である。用途としては、コンピュータと接続されるプリンタであってもよいし、写真をプリントすることに特化した装置であってもよい。

本発明のインクジェット記録方法は、インクジェット記録用インク組成物を、記録材料へ打滴するときの平均打滴速度が2 m/sec以上、好ましくは5 m/sec以上であることが好ましい。

10

20

30

40

50

打滴速度の制御は、ヘッドを駆動する波形の形状と振幅を制御することにより行う。
また複数の駆動波形を使い分けることにより、同じヘッドで複数のサイズの打滴を行うことができる。

【0245】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

(実施例1)

下記の成分に超純水（抵抗値18MΩ以上）を加え1リットルとした後、30～40℃で加熱しながら1時間攪拌した。その後、平均孔径0.25μmのマイクロフィルターで減圧濾過してブラックインク液 Bk-101を調製した。

10

【0246】

〔ブラックインク Bk-101処方〕

(固形分)

本発明のブラック染料 (L:長波側) (BL-1)	75 g / l
本発明のブラック染料 (S:短波側) (BS-1)	30 g / l
プロキセル (2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン)	5 g / l
尿素	

10 g / l

ベンゾトリアゾール

3 g / l

20

(液体成分)

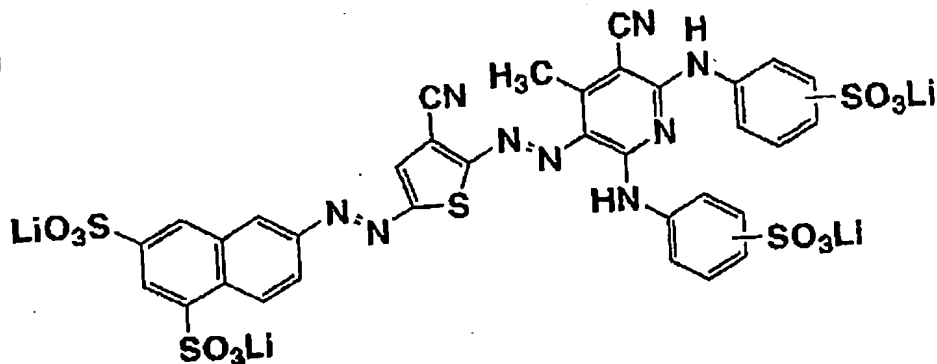
ジエチレングリコールモノブチルエーテル (DGB)	120 g / l
グリセリン (GR)	125 g / l
ジエチレングリコール (DEG)	100 g / l
2-ピロリドン	
	35 g / l
トリエタノールアミン (TEA)	8 g / l
サーフィノールSTG (SW)	10 g / l

【0247】

【化24】

30

BL-1

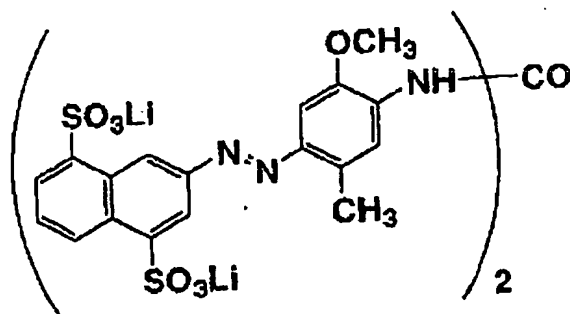


40

【0248】

【化25】

BS-1



10

【0249】

ここで使用したブラック染料（L：BL-1 および S：BS-1）の酸化電位（ E_{ox} ）は、染料の1mmol/l水溶液を用いた滴下水銀電極法、サイクリックボルタンメトリー法、ならびに回転リングディスク電極法のいずれの測定法においても、1.0V（vs SCE）以上であった。

【0250】

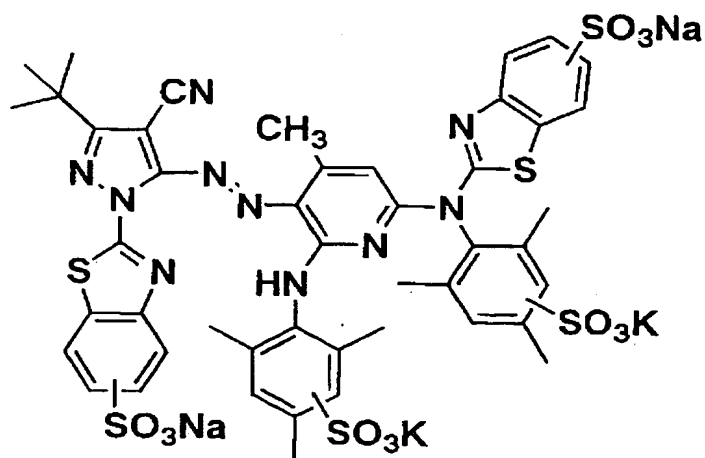
これらのインクに対して、本発明に係る別の染料、比較染料である次のA、B、Cの3種の染料を用いたブラックインクも同様に作製した。（添加物組成は同様）

- 1) 酸化電位（ E_{ox} ）が1.0V（vs SCE）以下である長波側ブラック染料（A）
- 2) 希薄溶液規格化スペクトルの半値幅が100nm以下の長波側ブラック染料（B）
- 3) 酸化電位（ E_{ox} ）が1.0V（vs SCE）以下である短波側ブラック染料（C）

【0251】

【化26】

A



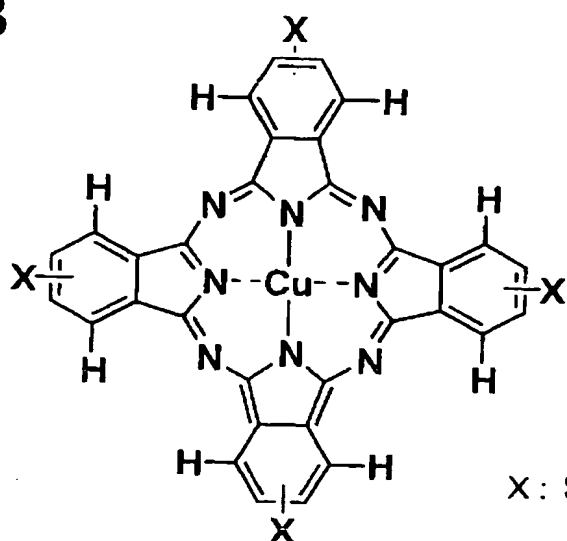
30

40

【0252】

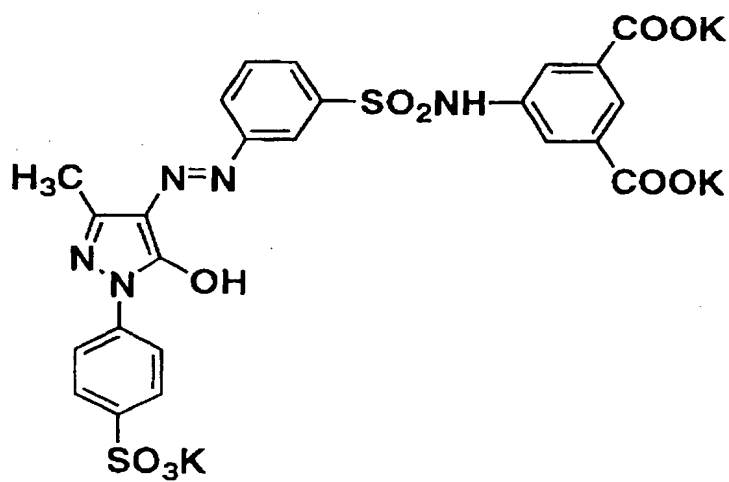
【化27】

B

X: $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$

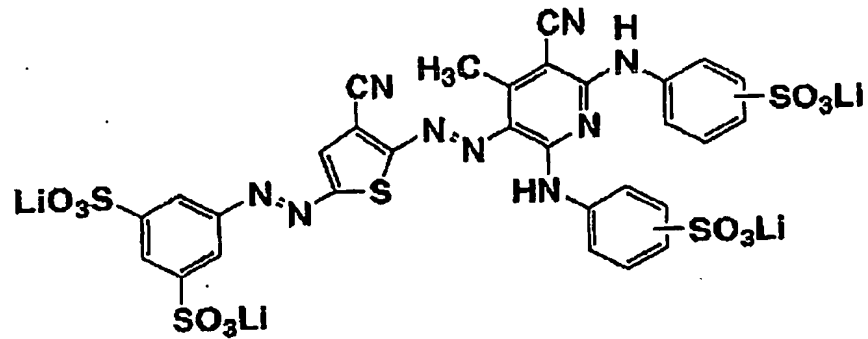
【0253】
【化28】

C



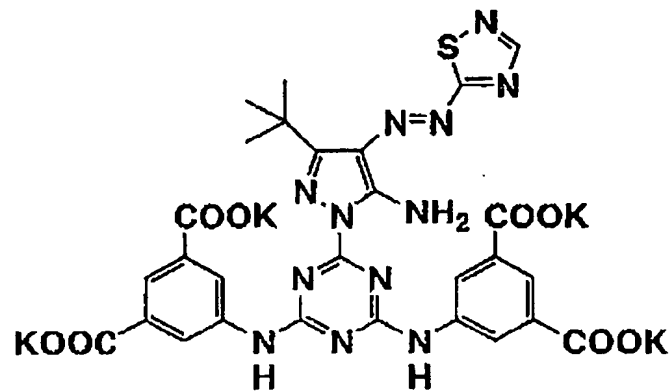
【0254】
【化29】

BL-2



10

BS-2



20

【0255】

なお、長波側ブラック染料（B）の酸化電位も1.0V（vs SCE）以下であった。また、インクの比較タイプとしてエプソン（株）社製のPM-950Cのブラックインクカートリッジを使用した。

30

以上の染料を使用して、下記表に示すブラックインクを作製した。

【0256】

【表18】

No.	ブラック染料
PM-950C(Bk) (比較例)	—
Bk-101(本発明)	BL-1, BS-1
Bk-102(比較例)	A, C
Bk-103(比較例)	B, C
Bk-104(比較例)	B, BS-1
Bk-105(比較例)	BL-1, BS-1, Direct Blue 199(15g/l)
Bk-106(本発明)	BL-1, BS-1, 例示シアン染料154(20g/l)
Bk-107(本発明)	BL-2, BS-2, 例示シアン染料154(20g/l)

40

【0257】

50

これらのインクをEPSON社製インクジェットプリンターPM-950Cのブラックインクのカートリッジに装填し、その他のカラーインクはPM-950Cのインクを用いて、グレーの画像パターンと文字のパターンが組み込まれた画像を印字させた。ここには、JISコード2223の黒四角記号を48ポイントで印字したものも含まれている。また、これとは別にISO/JIS 12640のテスト画像チャートを用いて画像の色調を目視評価した。受像シートは富士写真フイルム(株)製インクジェットペーパーフォト光沢紙「画彩」に画像を印刷し、画像品質ならびにインクの吐出性と画像堅牢性の評価を行った。

【0258】

(評価実験)

1) 吐出安定性については、カートリッジをプリンターにセットし全ノズルからのインクの突出を確認した後、A4 20枚出力し、以下の基準で評価した。

A: 印刷開始から終了まで印字の乱れ無し

B: 印字の乱れのある出力が発生する

C: 印刷開始から終了まで印字の乱れあり

【0259】

2) ブラック色素の画像保存性については、印字サンプルを用いて、以下の評価を行った。

▲1▼光堅牢性は印字直後の画像濃度 C_i をX-rite 310にて測定した後、アトラス社製ウェザーメーターを用い画像にキセノン光(8万5千ルクス)を14日照射した後、再び画像濃度 C_f を測定し染料残存率 $C_f/C_i \times 100$ を求め評価を行った。染料残像率について反射濃度が1, 1.5, 2の3点にて評価し、いずれの濃度でも染料残存率が70%以上の場合をA、2点が70%未満の場合をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとした。

▲2▼熱堅牢性については、80℃70%RHの条件下に10日間、試料を保存する前後での濃度を、X-rite 310にて測定し染料残存率を求め評価した。染料残像率について反射濃度が1, 1.5, 2の3点にて評価し、いずれの濃度でも染料残存率が90%以上の場合をA、2点が90%未満の場合をB、全ての濃度で90%未満の場合をCとした。

▲3▼耐オゾン性については、前記画像を形成したフォト光沢紙を、オゾンガス濃度が0.5ppmに設定されたボックス内に7日間放置し、オゾンガス下放置前後の画像濃度を反射濃度計(X-rite 310TR)を用いて測定し、色素残存率として評価した。尚、前記反射濃度は、1, 1.5及び2.0の3点で測定した。ボックス内のオゾンガス濃度は、APPLICS製オゾンガスモニター(モデル: OZG-EM-01)を用いて設定した。

何れの濃度でも染料残存率が80%以上の場合をA、1又は2点が80%未満をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

得られた結果を表に示す。

【0260】

【表19】

No.	吐出性	光堅牢性	熱堅牢性	O ₃ 堅牢性
PM-950C(Bk)(比較例)	A	B	B	C
Bk-101(本発明)	A	A	A	A
Bk-102(比較例)	A	C	B	C
Bk-103(比較例)	A	C	B	C
Bk-104(比較例)	A	B	A	B
Bk-105(比較例)	A	A	A	B
Bk-106(本発明)	A	A	A	A
Bk-107(本発明)	A	A	A	A

10

【0261】

表が示すように本発明例のBk-101、Bk-106及びBk-107は、吐出性及び光、熱、酸化性雰囲気に対する堅牢性のいずれにも優れている。一方、比較例及び参考例は、吐出性は十分であるが、堅牢性の評価項目の一つ以上において劣っており、特に耐酸化性が不足している。したがって、カラーバランスの変化によって画質（黒のしまり）が劣化することがわかる。

表の結果の他に、オゾン褪色試験後の黒画像のしまりを比較すると、本発明のインク同士でも、Bk-101に比べて、Bk-106、107は、よりすぐれた黒画像が残存していた。

20

表の結果とこの事実から、本発明のインクを使用した試験結果では、光堅牢性に係るすべての試験項目で比較例に対して勝っていることがわかった。

【0262】

【発明の効果】

オゾン褪色速度定数 (k_{dis}) が 5.0×10^{-2} [hour⁻¹] 以下で、最大分光吸収波長が500～700nmで、かつ最大波長に対する半値幅がそれぞれ100nm以上と100nm以下の少なくとも2種の染料を水性媒体中含有する本発明のインクジェット用インクは、経時しても黒のしまりやカラーバランスが維持されて画像品質の劣化が少なく、優れた画像耐久性を有する。

30

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

F I

テーマコード (参考)

C O 9 B 33/06

C O 9 B 33/06

C O 9 B 47/20

C O 9 B 47/20

C O 9 B 47/24

C O 9 B 47/24

C O 9 B 47/26

C O 9 B 47/26

(72) 発明者 田口 敏樹

静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 和地 直孝

静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

F ターム (参考) 2C056 EA13 FC01

2H086 BA56 BA60

4J039 AB01 AB02 AD06 AD09 AD15 AE07 BC39 BC40 BC50 BC51

BC52 BC55 BC60 BC64 BC71 BC72 BC73 BC74 BC75 BC76

BC79 BE01 BE02 BE12 BE22 CA06 EA19 EA29 EA34 EA35

GA24